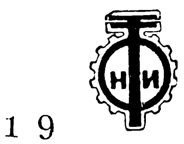
М. М. ДУБИНИН

Физико-химические основы сорбционной техники

ГОСХИМТЕХИЗДАТ 1932

М. М. ДУБИНИН

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОРБЦИОННОЙ ТЕХНИКИ



1932

ГОСУДАРСТВЕННОЕ
ХИМИКО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКВА — ЛЕНИНГРАД

Редактор **Ю. А. Арбузов** Техн. редактор **Р. Г. Нейман**

Сдано в набор 21/XI 1931 г. Подписано к печати 22/IV 1932 г. Индекс X-11-5-2. Количество п. л. 24. Количество печ. знаков в листе 58 000. Формат 62 × 94/16. Уполн. Главлита Б-19793. Заказ 4034. Тираж 10 000.

1-я типография Огиза РСФСР „Образцовая". Москва, Валовая, 28.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Эта книга является учебным пособием для студентов и аспирантов. Параграфы, не входящие в студенческий курс, помечены звездочками; они могут быть опущены при первоначальном чтении.

При составлении книги автор пользовался иключительно опубликованным материалом *, по возможности оригинальной журнальной литературой, а также двумя монографиями Фрейндлиха-Бикермана и Гюккеля**, из которых заимствована система изложения некоторых вопросов в теоретической части (первые четыре главы). В конце каждой главы помещен список литературы, относящейся к основной теме главы; вспомогательная литература дана в виде подстрочных цитат. Из общего числа 1300—1500 журнальных статей приведен перечень около 500 наиболее важных работ с кратким указанием на их содержание (в форме заглавия).

Автор считает своим приятным долгом принести благодарность Л. К. Лепинь и Н. А. Фукс, просмотревшим отдельные главы книги, К. В. Чмутову за некоторые рисунки и Е. Ф. Дубининой за помощь при проверке отпечатанного текста. За все указания на недостатки книги автор заранее благодарит читателей.

М. Дубинин

Второй Московский химико-технологический институт
Москва 66, Бригадирский, 13.

---

* И данными некоторых работ автора, находящихся в печати.

** H. Freundlich unter Mitwrk. von J. Bikerman, Kapillarchemie, 1930; E. Hückel, Adsorption und Kapillarkondensation, 1928.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1 ГЛАВА

ОПРЕДЕЛЕНИЯ И ЭНЕРГЕТИКА СОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

1. Введение. Явление поглощения газов пористыми телами известно весьма давно; первое печатное сообщение датировано 1777 годом и принадлежит Шееле и Фонтана*.

Поглотительные процессы, наблюдаемые на опыте, имеют довольно сложную природу, так как обычно слагаются из нескольких более простых. Впервые Мак-Бэну удалось на опыте расчленить поглотительный процесс водорода на угле на составляющие процессы и указать путь их раздельного исследования**. Работа Мак-Бэна имела большое принципиальное значение, ибо отвергла возможность рассмотрения всей совокупности поглотительных процессов с одной общей точки зрения.

Номенклатура процессов поглощения была разработана Мак-Бэном и Зигмонди и впоследствии расширена другими авторами, в частности Гюккелем дано наиболее четкое с физической стороны расчленение поглотительных процессов на составляющие, имеющие индивидуальную физическую природу.

Общий случай поглощения газа или пара пористым твердым телом мы будем называть сорбцией, а твердое тело — сорбентом. Этот термин охватывает как реальные случаи поглощения газов и паров, обычно слагающиеся из сочетания нескольких процессов различной природы, так и поглотительные процессы, механизм которых неизвестен.

Сорбционные процессы индивидуальной физической природы

1. *Абсорбция* — сорбция газа за счет его проникновения (диффузии) в массу сорбента, приводящая к образованию твердого раствора. Так как диффузия газов в твердых телах происходит весьма медленно, то процесс абсорбции газа твердым телом характеризуется малой скоростью и требует большого времени для своего завершения.

2. *Адсорбция* — уплотнение газа на поверхности твердого тела (адсорбента), не сопровождающееся, для случая пористого адсорбента, ожижением газа (пара) в его мелких порах под действием капиллярных сил. Как чисто поверхностное явление адсорбционный процесс характеризуется весьма большой скоростью, и для адсорбентов с гладкой поверхностью*** процесс завершается практически в неизмеримо малое время. Напротив, адсорбция газов пористыми адсорбентами происходит много медленнее, так как в узких порах газы диффундируют медленно, но все же процесс завершается в зависимости от характера пористости адсорбента в несколько секунд или минут.

3. *Капиллярная конденсация* — сорбция пара за счет его конденсации в порах сорбента. Это явление обусловлено понижением упругости насыщенного пара в узких порах (капиллярах) сорбента и является эффектом,

---

* Обзор старой литературы см. Mühlfart, „Ann. d. Phys.“, **3**, 328 (1900).
** Mc. Bain, „Z. phys. Ch.“, **68**, 471 (1910).
*** Т. е. лишенных пор.

создаваемым капиллярными силами. На сорбентах, лишенных посторонних газов, процесс капиллярной конденсации происходит достаточно быстро и обычно завершается в течение нескольких минут.

4. *Хемосорбция* — химическое взаимодействие газа с твердым телом, происходящее либо на поверхности тела, если продукт реакции покрывает поверхность хемосорбента пленкой непроницаемой для газа*, или распространяющееся на всю массу хемосорбента. Очевидно, что скорость хемосорбционного процесса определяется не только скоростью химической реакции, характеризующей только начальную скорость процесса, но главным образом скоростью диффузии газа через слой продуктов реакции к реагирующей поверхности; эта скорость для различных случаев может колебаться в самых широких пределах.

Сорбционные процессы, наблюдающиеся на опыте, в большинстве случаев не имеют индивидуальной физической природы, а слагаются обычно из двух перечисленных выше процессов. Повидимому некоторое исключение составляет адсорбционный процесс, так как не представляет большого труда найти систему газ — адсорбент, на которой возможно наблюдать явление адсорбции в „чистом виде“. Напротив, при абсорбции газа, т. е. при образовании твердого раствора в массе сорбента, имеет место одновременная адсорбция газа на его поверхности. Также капиллярная конденсация пара в мелких порах (ультрапорах) сорбента сопровождается адсорбцией пара поверхностью более широких пор, не принимающих участия в основном процессе; аналогичное сосуществование хемосорбции и адсорбции характерно и для хемосорбционного процесса. По этим причинам мы будем пользоваться главным образом общим термином с о р б ц и я, который, как уже указывалось, заключает в себе не только поглотительные процессы индивидуальной физической природы, но охватывает случаи их сосуществования.

В заключение рассмотрим результаты некоторых экспериментальных работ, установивших природу процессов, из которых слагались исследованные случаи сорбции.

Лефебюр** изучил сорбцию углекислого газа на целлулоидных пленках различной толщины, имевших в химическом смысле одинаковую природу поверхности, что давало возможность изменять отношение величины поверхности к массе сорбента. Если процесс сорбции CO_2 представляет собой адсорбцию, то величина последней должна быть прямо пропорциональна поверхности сорбента; напротив, абсорбированное количество CO_2 пропорционально его массе. Анализ опытных данных привел к выводу об одновременном протекании адсорбции и абсорбции.

Мак-Бэн*** исследовал сорбцию водорода углем из скорлупы кокосовых орехов при температуре жидкого воздуха ($T \backsim 83°$ по абсол. шкале) и нашел, что процесс состоит из двух стадий. Первая стадия сорбции завершается в течение нескольких минут и представляет собой уплотнение водорода на поверхности угля, т. е. адсорбцию; вторая стадия оканчивается спустя 20—30 час. и состоит в образовании твердого раствора водорода в угле (абсорбция). Столь резкое различие течения обоих процессов во вре-

* Как например при взаимодействии поверхности алюминия и кислорода, при котором образовавшаяся тонкая пленка окисла стойко препятствует дальнейшему течению процесса.

** Lefebure, „J. Amer. Ch. Soc.“, **105**, 328 (1914).

*** Mac-Bain, цитировано на стр. 9.

мени дало возможность осуществить их раздельное исследование. Так при внесении угля, насыщенного водородом, в вакуум наблюдалась быстрая отдача адсорбированного газа и последующее медленное нарастание давления за счет диффузии абсорбированного водорода из массы угля.

Если давление водорода в сосуде вновь повышалось до величины, меньшей давления, отвечавшего равновесию с абсорбированным водородом, то вначале наблюдалось резкое падение давления, как результат адсорбции, в дальнейшем давление вновь начинало расти по причине продолжавшейся диффузии водорода из массы угля. Обратно, если в сосуд с водородом помещался тщательно обезгаженный уголь, то практически через 2 мин. завершался адсорбционный процесс. При понижении давления поверхность угля быстро отдавала адсорбированный газ, и давление в сосуде вначале росло, а потом вновь убывало в результате диффузии водорода в массу угля. Эти факты весьма наглядно характеризуют адсорбционный и абсорбционный процессы.

Рядом исследователей было показано, что при сорбции кислорода углем помимо адсорбции кислорода наблюдается его химическое взаимодействие с поверхностью угля, приводящее к образованию поверхностных окислов, а при более высокой температуре газов — CO_2 и CO *, причем образовавшиеся газы наряду с кислородом также принимают участие в адсорбционном процессе.

Так как в рассматриваемых случаях величины скорости адсорбции и хемосорбции имеют одинаковый порядок, то раздельное кинетическое исследование процессов невозможно; факт хемосорбции может быть констатируем обычными аналитическими методами.

2. Сорбция газов и паров твердыми телами. Переходя к теоретическому исследованию сорбционных явлений на твердых сорбентах, необходимо дать точное разграничение понятий газ и пар. Термином пар мы обозначаем газ, находящийся при температуре ниже критической. Таким образом при сорбции газа не может иметь место ожижение газа в сорбированном состоянии. Напротив, сорбция пара, в особенности пористыми сорбентами, при достаточном давлении пара может сопровождаться его конденсацией на поверхности или в порах сорбента.

В термодинамическом смысле состояние газа или пара определяется двумя параметрами. При исследовании сорбционных явлений в качестве параметров, характеризующих состояние газа (пара), выбираются концентрация (c) и температура (T) или давление (p) и температура (T).

Концентрацию газа (пара) наиболее рационально выражать числом молей газа, содержащихся в единице объема (молярная концентрация); равенству молярных концентраций соответствует одинаковое число молекул в единице объема любого газа.

При исследовании сорбционных явлений обычно имеют дело с газами или парами, находящимися под относительно малыми давлениями, поэтому с достаточной степенью приближения возможно пользоваться уравнением

---

* Rhead and Weeler, „J. Ch. Soc.", **103**, 641 (1913); Lowry and Hulett, „J. Am. Ch. Soc.", **42**, 1408 (1920); Mc. Lean, „Trans. Roy. Soc. Canada", **15**, 73 (1921); Blench and Garner, „J. Ch. Soc.", **125**, 1288 (1924); Kruyt und de Kadt, „Koll. Z.", 47, Heft. 1 (1929), Шилов, Шатуновская и Чмутов, „Z. phys. Ch.", **149**, 211 (1930).

Клапейрона, как уравнением состояния газа или пара. Если в объеме V находятся n молей газа, то по уравнению Клапейрона:

$$pV = nRT;$$

$$p = \frac{n}{V} RT;$$

$$p = cRT,$$

где c — молярная концентрация газа. Постоянная R для одного моля газа в единицах системы CGS равна:

$$R = \frac{1013\,373 \cdot 22\,414}{273{,}2} = 8{,}313 \cdot 10^7 \frac{\text{эргов}}{\text{градус.}} \qquad 1$$

Если концентрация газа выражена в миллимолях на литр, а его давление в миллиметрах ртутного столба, то:

$$p = cR_m T,$$

где R_m — газовая постоянная для одного миллимоля газа:

$$R_m = \frac{760 \cdot 0{,}02241}{273{,}2} = 0{,}06235 \frac{\text{мм Hg} \times \text{л}^*}{\text{градус}}. \qquad 2$$

3. Сорбционное равновесие. Введем в сосуд, содержащий газ или пар, некоторую массу сорбента. Через больший или меньший промежуток времени сорбционный процесс, сопровождавшийся выделением тепла, завершится, и по выравнивании температуры газа, сорбента и окружающей среды концентрация (давление) газа становится постоянной и не испытывает дальнейшего изменения, если $T = \text{const}$. Описанное конечное состояние системы представляет собой сорбционное равновесие, характеризующееся со стороны газа параметрами, определяющими его состояние, например, концентрацией газа и температурой. Назовем концентрацию (давление) газа, отвечающую при заданной температуре состоянию сорбционного равновесия, равновесной концентрацией (давлением). При изменении состояния газа (пара), вызываемого изменением одного из параметров газа (c или T) или обоих, в общем случае наблюдается смещение сорбционного равновесия, в результате которого величина сорбции принимает другое значение. Пусть после некоторого изменения параметры газа вновь принимают свою первоначальную величину. Как показывает опыт, при процессах абсорбции, адсорбции и капиллярной конденсации в отсутствии посторонних газов** или при одновременном протекании перечисленных процессов в любом сочетании, устанавливается первоначальное состояние сорбционного равновесия***. Следовательно для перечисленных процессов сорбционное равновесие обратимо. Следует заметить, что описанную обратимость равновесия нельзя понимать в термодинамическом смысле, ибо при введении сорбента в сосуд с газом или паром сорбционный процесс происходит „сам собой“ с конечной скоростью и выделением тепла, вызывающим быстрое и неравномерное повы-

* Эйкен, „Основные начала физической химии“, Москва 1929, стр. 12.
** Mc. Gavack and Patrik, „J. Am. Ch. Soc.“, 42, 946 (1920).
*** Впервые наблюдал de Saussure. „Gilb. Ann.“, 47, 113 (1814).

шение температуры газа. Очевидно, что такой процесс является термодинамически необратимым. Термин „обратимое равновесие“ следует понимать только как характеристику сорбционного равновесия системы, при котором состояние равновесия не зависит от пути, по которому система достигает исходного состояния.

Напротив, как показывает опыт, сорбционное равновесие при процессах капиллярной конденсации в присутствии посторонних газов (явление гистерезиса) и хемосорбции* необратимо, т. е. при восстановлении, после некоторого изменения первоначального состояния газа, сорбционное равновесие отличается от первоначального.

Строго говоря хемосорбционное равновесие в замкнутой системе при обычной температуре возможно рассматривать только как практически, т. е. за конечный промежуток времени, необратимое. В самом деле, в классической системе хемосорбции CO_2 окисью кальция $CaO + CO_2 = CaCO_3$ состояние равновесия вполне обратимо и при высоких температурах (800—1 000°) устанавливается достаточно быстро. При понижении температуры скорость восстановления равновесия (химической реакции) столь резко падает, что при низких температурах вероятно потребуется чрезвычайно большое время для достижения состояния равновесия. С другой стороны, в интервале низких температур равновесие резко смещено в сторону образования $CaCO_3$, и упругость его диссоциации (давление CO_2 над $CaCO_3$) неизмеримо мала. При обычной температуре вряд ли возможно осуществить на опыте путем „идеальной откачки“ заметное смещение равновесия диссоциации. По этой причине при низких температурах наблюдается только одностороннее течение хемосорбционного процесса $CaO + CO_2$ и именно в сторону образования $CaCO_3$.

Изменение давления CO_2 в достигаемых на опыте границах не изменяет направления процесса, который практически идет до конца, т. е. до полного связывания CO_2 (при избытке CaO). Поэтому отнесение хемосорбционных процессов к категории необратимых не вполне обосновано с принципиальной стороны и возможно вызвано особенностями в математической обработке хемосорбционных явлений.

Процессы: абсорбции, адсорбции и капиллярной конденсации (при отсутствии посторонних газов) или более сложные процессы, состоящие из сочетания перечисленных, характеризующиеся обратимостью сорбционного равновесия, мы назовем обратимыми сорбционными процессами (обратимая сорбция).

Напротив, процессы: капиллярной конденсации (в присутствии посторонних газов), хемосорбции или любое сочетание обратимых сорбционных процессов, хотя бы с одним из перечисленных, характеризующиеся необратимостью сорбционного равновесия, мы назовем необратимыми сорбционными процессами (необратимая сорбция).

В дальнейшем мы остановимся на обратимых сорбционных процессах. Нашей первой задачей будет являться точное определение понятия величины (обратимой) сорбции.

---

* Mc. Lean, „Trans. Roy. Soc. Canada“, **15**, 73 (1921); Tamman и сотрудники, „Z. f. anorg. Ch.“, **111**, 78 (1920); **123**, 196 (1922); **124**, 125 (1922); **128**, 179 (1923); Hückel, Adsorption und Kapillarkondensation, Leipzig (1928), стр. 9.

Представим себе сосуд, в котором находится m граммов (в общем случае) пористого сорбента, не содержащего веществ в сорбированном состоянии. Через V обозначим объем свободного пространства внутри сосуда, исчисленный непосредственно до поверхности сорбента, т. е. заключающий в себе объем его пор. Введем в сосуд N молей газа или пара. По установлении сорбционного равновесия при температуре T, равновесная концентрация газа будет c. Свободное (т. е. несорбированное) количество газа будет составлять $c \cdot V$ молей. Число сорбированных молей A очевидно выразится:

$$A = N - cV \qquad 3$$

или для единицы массы сорбента:

$$a = \frac{A}{m} = \frac{N - c \cdot V}{m} \quad \frac{M}{г}, \qquad 4$$

причем в практических расчетах мы будем часто выражать a в миллимолях газа (пара) на грамм сорбента ($мМ/г$).

В частном случае адсорбционного процесса имеет место уплотнение газа на поверхности адсорбента. Если s есть адсорбирующая поверхность 1 $г$ адсорбента (удельная поверхность адсорбента), то поверхность S массы адсорбента m будет равна:

$$S = m \cdot s. \qquad 5$$

Величина адсорбции газа единицей поверхности адсорбента α выразится:

$$\alpha = \frac{A}{S} = \frac{N - cV}{S} \quad \frac{M^*}{см^2}. \qquad 6$$

Сравнивая значения A из формул (4) и (6), имеем:

$$m \cdot a = S\alpha,$$

$$a = \alpha \frac{S}{m} = \alpha \cdot s, \qquad 7$$

т. е. адсорбированное количество газа единицей массы адсорбента равно произведению из величины адсорбции газа единицей поверхности адсорбента на его удельную поверхность.

4. Термическое уравнение обратимой сорбции. Согласно экспериментальным данным каждому состоянию газа или пара соответствует определенное состояние сорбционного равновесия. При изменении состояния газа изменяется величина сорбции, т. е. величина обратимой сорбции является однозначной и непрерывной функцией параметров, определяющих состояние газа.

Следуя Гюккелю [6], назовем уравнение, связывающее величину сорбции газа (пара) и параметры газа (пара), термическим уравнением обратимой сорбции **.

$$f_0(a, c, T) = 0, \qquad 8$$

---

* Hückel [6], стр. 11.

** Термин „термическое уравнение" введен Гюккелем применительно к адсорбционному процессу; им были также разработаны в систематическом виде общие математические следствия, вытекающие из термического уравнения адсорбции.

которое иначе можно представить в виде:

$$a = f(c, T). \qquad 8a$$

Таким образом в общем случае количество сорбированного газа (пара) определяется двумя параметрами.

При постоянной температуре $T = \text{const}$

$$a = f_T(c). \qquad 9$$

Это уравнение носит название изотермы сорбции, так как определяет величину сорбции в зависимости от концентрации газа при $T = \text{const}$.

При постоянной концентрации получаем уравнение, выражающее зависимость величины сорбции от температур для избранной концентрации:

$$a = f_c(T) \text{ уравнение изопикны сорбции.} \qquad 10$$

Третий возможный случай отвечает постоянству сорбированного количества газа (пара), и уравнение, получаемое из термического уравнения сорбции, связывает величины температур и концентраций газа, обусловливающих постоянную величину сорбции:

$$c = f_a(T) \text{ уравнение изостеры сорбции.} \qquad 11$$

Выбирая в качестве параметров газа давление и температуру, будем иметь термическое уравнение сорбции в виде:

$$\varphi_0(a, p, T) = 0$$

или

$$a = \varphi(p, T). \qquad 12$$

Аналогично получим:

при $T = \text{const}$ $a = \varphi_T(p)$ уравнение изотермы сорбции 13

„ $p = \text{const}$ $a = \varphi_p(T)$ „ изобары „ 14

„ $a = \text{const}$ $p = \varphi_a(T)$ „ изостеры „ 15

5. Диференциальное соотношение между изотермой, изопикной и изостерой обратимой сорбции. В математическом смысле термическое уравнение обратимой сорбции представляет собой выражение некоторой функции двух независимых переменных:

$$z = f(x, y),$$

причем каждая из переменных x, y и z может быть рассматриваема как функция двух остальных. Легко получить простое соотношение между частными производными, составленное из переменных, входящих в написанное уравнение.

Выражение полного диференциала функции z будет иметь вид:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy.$$

При $z = \text{const}$ $dz = 0$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy = 0,$$

откуда

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 0,$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -\frac{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x}{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z}.$$

Перенося все члены в левую часть уравнения, получим легко запоминающееся выражение:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1. \qquad 16$$

В нашем случае

$$z = a, \quad x = c, \quad y = T,$$

$$\left(\frac{\partial a}{\partial c}\right)_T = -\frac{\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_c}{\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_a} \qquad 17$$

и

$$\left(\frac{\partial a}{\partial c}\right)_T \left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_a \left(\frac{\partial T}{\partial a}\right)_c = -1. \qquad 18$$

Уравнение (18) показывает, что либо одна, либо все производные имеют отрицательный знак, так как их произведение равно — 1. Опыт показывает, что обычно:

$$\left(\frac{\partial a}{\partial c}\right)_T > 0,$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_a > 0$$

и

$$\left(\frac{\partial T}{\partial a}\right)_c < 0, \qquad 19$$

т. е. увеличение температуры влечет за собой уменьшение сорбированного количества газа (для обратимой сорбции).

Если величина сорбции выражена через давление и температуру газа (пара), то:

$$z = a, \quad x = p, \quad y = T,$$

$$\left(\frac{\partial a}{\partial p}\right)_T = -\frac{\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_a}, \qquad 19$$

$$\left(\frac{\partial a}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_a \left(\frac{\partial T}{\partial a}\right)_p = -1. \qquad 20$$

***6. Диференциальные соотношения, вытекающие из термического уравнения обратимой сорбции.** Если $a = f(c, T)$ термическое уравнение сорбции, то полное приращение a (полный диференциал) выразится:

$$da = \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_c dT + \left(\frac{\partial a}{\partial c}\right)_T dc. \qquad 21$$

Выбирая вместо концентрации параметр давление, имеем: $a = \varphi(p, T)$ термическое уравнение сорбции и полный диференциал:

$$da = \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial a}{\partial p}\right)_T dp. \qquad 21a$$

Из уравнения состояния газа $\varphi(c, p, T) = 0$ следует, считая p как функцию c и T:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)_T dc + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_c dT, \qquad 22$$

подставляя значения dp в выражение 21 а:

$$da = \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial a}{\partial p}\right)_T \left[\left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)_T dc + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_c dT\right]$$

или

$$da = \left[\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial a}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_c\right] dT + \left(\frac{\partial a}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)_T dc. \qquad 23$$

Выражение для полного диференциала a (23) вполне эквивалентно уравнению (21). Приравниваем функции, стоящие при частных диференциалах dc и dT:

$$\left(\frac{\partial a}{\partial c}\right)_T = \left(\frac{\partial a}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)_T, \qquad 24$$

получим диференциальное соотношение между изотермами обратимой сорбции $a = f_T(c)$ и $a = \varphi_T(p)$.

Производная $\left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)_T$ вычисляется из уравнения состояния газа (пара). Если газ возможно рассматривать как идеальный, то:

$$p = cRT,$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)_T = R \cdot T,$$

$$\left(\frac{\partial a}{\partial c}\right)_T = RT \left(\frac{\partial a}{\partial p}\right)_T \qquad 25$$

или

$$\frac{\left(\frac{\partial a}{\partial c}\right)_T}{\left(\frac{\partial a}{\partial p}\right)_T} = R \cdot T, \qquad 25a$$

т. е. отношение тангенсов углов наклона касательных к изотермам в параметрах c и p (при избранной $T = \text{const}$) есть величина постоянная, зависящая от T.

Приравнивая в уравнениях (21) и (23) функции, стоящие при частном диференциале dT, имеем;

$$\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_c = \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial a}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_c \qquad 26$$

диференциальное соотношение между изопикной и изобарой обратимой сорбции.

* Звездочкой помечены параграфы, не входящие в студенческий курс.

Если уравнение состояния газа есть $p = c \cdot RT$, то

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_c = c \cdot R,$$

$$\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_c = \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_p + cR\left(\frac{\partial a}{\partial p}\right)_T. \qquad 26а$$

Поступая аналогичным путем и составляя согласно уравнению состояния полный диференциал для c вместо p и подставляя его значение в уравнение:

$$da = \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial a}{\partial p}\right)_T dp,$$

легко найдем (сравнивая функции при dp:

$$\left(\frac{\partial a}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial a}{\partial c}\right)_T \left(\frac{\partial c}{\partial p}\right)_T, \qquad 27$$

или для идеального газа:

$$\left(\frac{\partial a}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{RT}\left(\frac{\partial a}{\partial c}\right)_T \qquad 27а$$

(сравнивая функции при dT):

$$\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_c + \left(\frac{\partial a}{\partial c}\right)_T \left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_p, \qquad 28$$

или для идеального газа:

$$\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_c - \frac{c}{RT}\left(\frac{\partial a}{\partial c}\right)_T. \qquad 28а$$

***7. Диференциальное соотношение между изостерами обратимой сорбции.** Из уравнений изостер $c = f_a(T)$ и $p = \varphi_a(T)$ имеем следующие выражения для частных диференциалов:

$$dc = \left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_a dT,$$

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_a dT.$$

Согласно уравнению состояния газа (пара):

$$\varphi(c, p, T) = 0,$$

$$dc = \left(\frac{\partial c}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_p dT. \qquad 29$$

Подставляя частные диференциалы dc и dp в уравнение (29) и сокращая на dT, получим:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_a = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_a \left(\frac{\partial c}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_p. \qquad 30$$

Аналогичным путем легко находим:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_a = \left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_a \left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)_T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_c \qquad 31$$

диференциальное соотношение между изостерами обратимой сорбции.

Если газ можно рассматривать как идеальный, то

$$p = cRT,$$

откуда:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{RT};$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_p = -\frac{p}{RT^2}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)_T = RT$$

и

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_c = cR.$$

Подставляя в полученные уравнения, имеем:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_a = \frac{1}{RT}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_a - \frac{p}{RT^2}, \qquad 30a$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_a = RT\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_a + cR. \qquad 31a$$

8. Графическое изображение термического уравнения обратимой сорбции. Согласно термическому уравнению сорбции

$$a = f(c,T) \qquad 8a$$

величина сорбции a является функцией двух переменных c и T и следовательно может быть графически выражена в пространственной (трехмерной) диаграмме. Подобные диаграммы хотя и обладают большой наглядностью, но неприменимы для практических целей. Обычно на опыте исследуют сорбцию газа или пара при его различных концентрациях и постоянных температурах (изотермы сорбции); получив изотермы для различных температур, мы будем иметь семейство кривых, исчерпывающе описывающее графически, в исследованном интервале концентраций и температур газа, термическое уравнение обратимой сорбции.

Для иллюстрации графического метода применим его для случая адсорбции окиси углерода на угле из скорлупы кокосовых орехов согласно опытам Гомфрей *. Результаты опытов, перечисленные в практические единицы, для различных температур приведены в табл. 1—5.

Таблица 1 $T = 194,7°$

$c \frac{мМ}{л}$	$a \frac{мМ}{г}$
3,30	0,865
5,94	1,145
9,65	1,410
12,2	1,545
15,4	1,678
23,8	1,935
36,4	2,200

Таблица 2 $T = 239,6°$

$c \frac{мМ}{л}$	$a \frac{мМ}{г}$
6,77	0,381
12,60	0,584
24,4	0,813
28,8	0,930
36,2	1,040
41,8	1,170

* Homfrey, „Z. phys. Ch." 74,129 (1910).

2*

Таблица 3 $T=273,2°$

$c \frac{мМ}{л}$	$a \frac{мМ}{г}$
4,29	0,104
10,60	0,230
17,9	0,349
31,8	0,531
51,8	0,737

Таблица 4 $T=293,2°$

$c \frac{мМ}{л}$	$a \frac{мМ}{г}$
6,74	0,098
16,6	0,214
27,2	0,324
46,9	0,491

Таблица 5 $T=319,4°$

$c \frac{мМ}{л}$	$a \frac{мМ}{г}$
10,8	0,087
25,6	0,188
42,0	0,282

Согласно данным опыта, приведенным в табл. 1—5, строим на одном графике все изотермы, откладывая на оси абсцисс концентрации газа, а на оси ординат величины адсорбции, помечая около каждой кривой температуру, которая поддерживалась постоянной в течение опыта. Получаемое семейство кривых (изотерм) изображено на рис. 1.

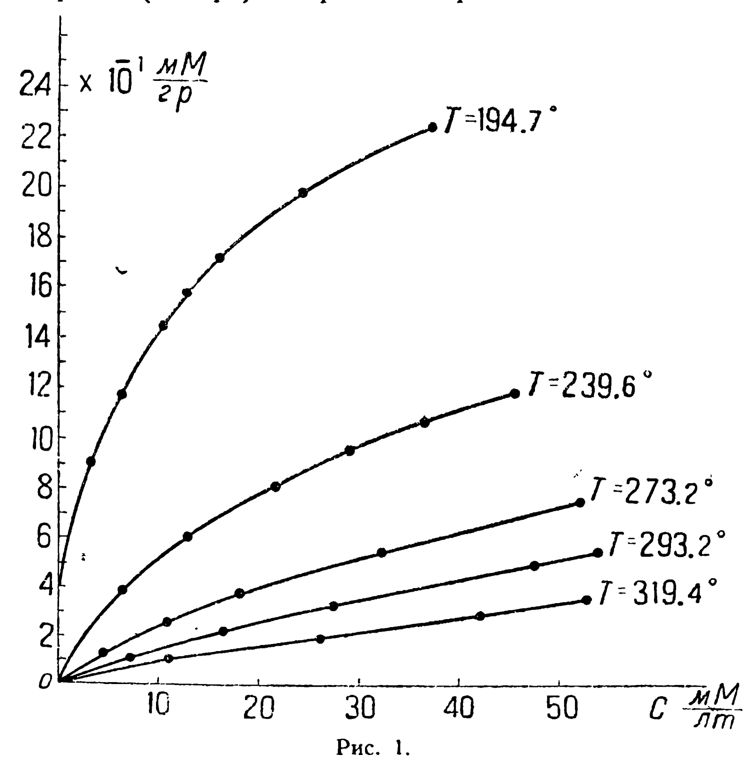


Рис. 1.

Из графика следует, что адсорбированное количество газа является положительной величиной, поэтому в процессе адсорбции газа, при постоянном объеме, концентрация газа падает. Изотермы адсорбции представляют собой выпуклые кривые по отношению к оси концентраций, кривизна которых уменьшается по мере повышения температуры, резко понижающей величину адсорбции. Начальные участки изотерм, характеризующиеся относительно небольшой величиной адсорбции, близки к прямым. Кроме того малые величины адсорбции отвечают высоким температурам, для которых изотермы так же мало отличаются от прямых.

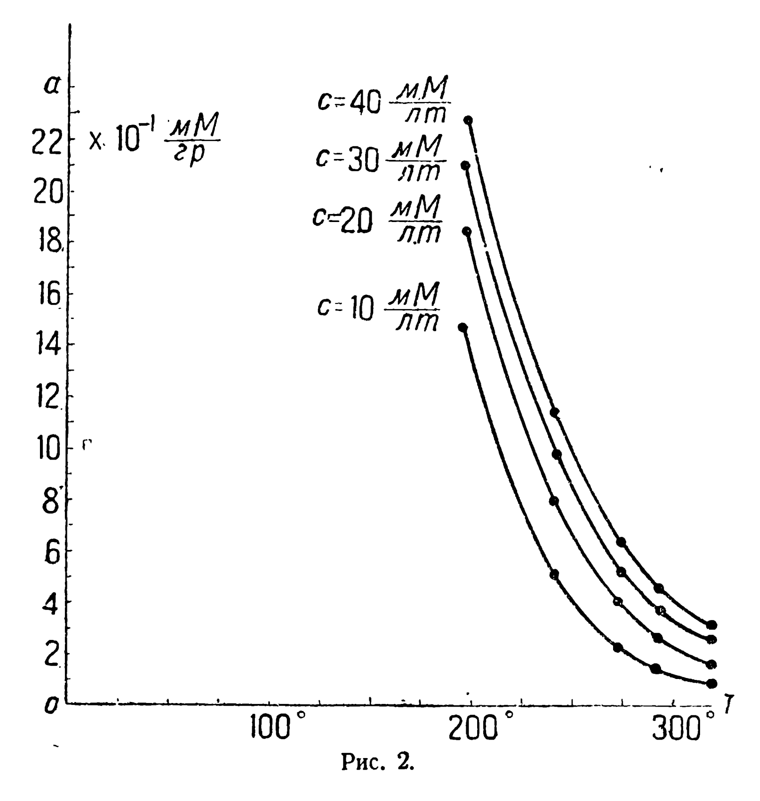


Рис. 2.

По семейству изотерм легко графически построить семейство изопикн и изостер. Для построения изопикны, отвечающей постоянству некоторой концентрации, например $c = 10$ *мМ/л*, проводим прямую, параллельную оси ординат, на расстоянии $c = 10$ единиц масштаба (из точки $c = 10$). Ординаты точек пересечения прямых и изотерм дадут величины адсорбции, соответствующие температурам, помеченным у изотерм для $c = 10$ *мМ/л* $=$ const.

По найденным точкам строим изопикну, откладывая на оси абсцисс температуры и на оси ординат величины адсорбции. Подобным же путем возможно получить графически изопикну для любой постоянной концентрации газа. Строим изопикны для $c = 20,30$ и 40 *мМ/л* (рис. 2).

Чертеж наглядно показывает, сколь резко падает величина адсорбции по мере повышения температуры. Очевидно мы имеем $\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_c < 0$. Как только

что было выяснено, имея семейство изотерм, легко построить изопикну для любой, лежащей в исследованном интервале концентрации Обратно, согласно семейству изопикн, мы легко находим изотерму для каждой находящейся в изученном интервале температуры. Для этой цели проводим прямую, параллельную оси ординат из точки абсциссы, отвечающей избранной температуре; ординаты точек пересечения изопикн и прямой дают величины адсорбции, соответствующие концентрациям газа, помеченным для каждой изопикны.

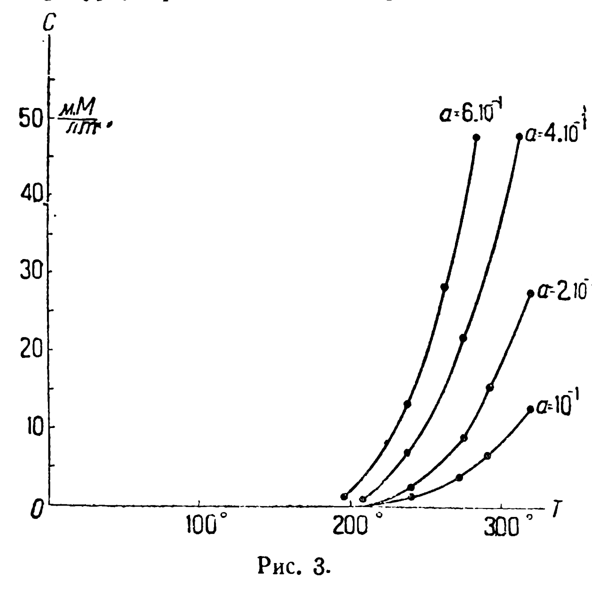


Рис. 3.

Для построения семейства изостер поступаем вполне аналогично, проводя из соответствующих точек оси ординат (рис. 1) прямые, параллельные оси абсцисс (для каждой прямой очевидно $a = \text{const}$); абсциссы точек пересечения изотерм и прямых дают концентрации, отвечающие температурам, помеченным у изотерм. Рис. 3 дает семейство изотер, построенных для

$$a = 10^{-1},\ 2\cdot10^{-1},\ 4\cdot10^{-1} \text{ и } 6\cdot10^{-1}\ мМ/г.$$

Кривые ясно показывают, что для поддержания постоянства адсорбции, повышению температуры должно отвечать весьма значительное возрастание концентрации газа, так как величина адсорбции более сильно падает по мере возрастания температуры, при $c = \text{const}$, чем увеличивается по мере роста концентрации при $T = \text{const}$ (рис. 2 и 1). Имея семейство изостер, легко уже описанным путем получить графически семейство изотерм и изопикн.

Таким образом термическое уравнение обратимой сорбции исчерпывающе описывается графически одним из семейства кривых изотерм, изопикн или изостер.

ЭНЕРГЕТИКА ОБРАТИМОЙ СОРБЦИИ

Отдел энергетики для одного из частных случаев обратимой сорбции — адсорбционного процесса систематически разработан Гюккелем[6]. Мы воспользуемся системой изложения Гюккеля применительно к более общему случаю обратимого сорбционного процесса.

9. Энергетическое уравнение обратимой сорбции. Вообразим сорбент массы m, имеющий температуру T и находящийся в сосуде, не содержащем газов и паров (в вакууме). Пусть V — объем сосуда, исчисленный непосредственно до поверхности сорбента. Отдельно в сосуде такого же объема V и при той же температуре находятся N_1 молей газа (пара), имеющего концентрацию c:

$$N_1 = c \cdot V.$$

Внутренняя энергия системы газ (пара) — сорбент, разделенных друг от друга, выразится:

$$U_1 = U'_c + uN_1,$$

где U'_c — внутренняя энергия сорбента и u — внутренняя энергия моля газа при заданных условиях.

С другой стороны, представим себе сорбент, находящийся в равновесии с газом, имеющим ту же концентрацию c, причем объем сосуда, исчисленный непосредственно до поверхности сорбента, вновь равен V. Так как некоторое количество газа (пара) будет сорбировано, то общее число молей газа (пара) в системе будет равно:

$$N_2 = c \cdot V + a \cdot m,$$

гда a — величина сорбции газа (пара) единицей массы сорбента.

Внутренняя энергия системы выразится:

$$U_2 = U''_c + uN_1 + \overline{u}_c m,$$

так как по условию $c \cdot V = N_1$.

U''_c — внутренняя энергия сорбента после опыта сорбции и $\overline{u}_c$ — внутренняя энергия количества газа a, сорбированного единицей массы сорбента.

По сравнению с первоначальным состоянием, система обладает избытком энергии, обусловленным процессом сорбции газа (пара). Заметим, что по условию система содержит в конечном состоянии на $a \cdot m$ большее количество молей газа, чем в исходном ($a \cdot m = A$ — величина сорбции всей массой сорбента m).

Избыток энергии системы, отнесенный к единице массы сорбента, мы назовем сорбционной энергией $\overline{u}_a$:

$$\overline{u}_a = \frac{U_2 - U_1}{m} = \frac{U''_c - U'_c + \overline{u}_c m}{m}. \qquad 32$$

Величина этой энергии не зависит от объема сосуда и массы сорбента.

Обычно относят сорбционную энергию к 1 молю газа: $\overline{u} = \frac{\overline{u}_a}{a}$

или

$$\overline{u} = \frac{U_2 - U_1}{a \cdot m} = \frac{U_2 - U_1}{A} = \frac{U''_c - U'_c + \overline{u}_c m}{a \cdot m}. \qquad 32а*$$

В общем случае сорбционная энергия $\overline{u}$ зависит от количества сорбированного газа a и температуры T.

Уравнение

$$\overline{u} = \psi(a, T) \qquad 33$$

назовем энергетическим уравнением обратимой сорбции.

---

* Таким образом сорбционная энергия указывает избыток внутренней энергии некоторой массы сорбента, содержащей 1 моль газа в сорбированном состоянии, по сравнению с той же массой обезгаженного сорбента (находящегося в вакууме).

10. Интегральная теплота обратимой сорбции. Как было указано выше, сорбционный процесс происходит „сам собой“ и сопровождается выделением тепла. Согласно первому началу термодинамики количество тепла ΔQ, выделенное системой газ (пар) + сорбент, в общем случае происходит за счет уменьшения внутренней энергии системы U и работы внешних сил, совершенной над системой:

$$\Delta Q = -dU - \Delta L^{*}.$$

Проводя сорбционный процесс без совершения внешней работы, будем иметь:

$$\Delta L = 0,$$

$$Q = U_1 - U_2, \qquad 34$$

где U_1 — внутренняя энергия системы до процесса и U_2 — по его завершении. Так как сорбционный процесс обычно сопровождается выделением тепла, то

$$Q > 0 \text{ и } U_1 > U_2.$$

Вообразим сосуд I объема V, содержащий m граммов сорбента и тщательно эвакуированный (откачанный) от газов, так что сорбент не содержит газов в сорбированном состоянии. Объем сосуда V_1 исчислен непосредственно до поверхности сорбента и включает объем его пор. При помощи крана первый сосуд соединен с сосудом II объема V_2, содержащим N молей газа или пара. Оба сосуда погружены в калориметр с достаточной массой воды, обусловливающей незначительное, но точно измеримое повышение температуры в процессе сорбции. С другой стороны, это изменение температуры должно быть столь малым, чтобы было возможно с достаточной степенью приближения считать опыт происходящим при постоянной температуре** (рис. 4).

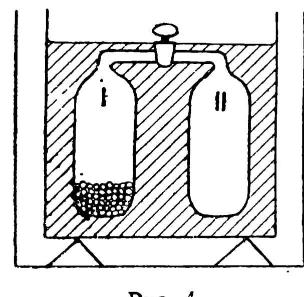


Рис. 4.

Открывая кран, соединяющий сосуды I и II, мы дадим возможность газу переходить в первый сосуд, где будет происходить сорбционный процесс, не сопровождающийся совершением внешней работы (условие $\Delta L = 0$). Обозначим через Q тепловой эффект процесса при $T = \text{const}$ (точнее при практически постоянной температуре); $V = V_1 + V_2$ — объем газа после опыта, c — равновесная концентрация газа и a — величина сорбции для единицы массы сорбента. Так как общее число молей газа в сосудах I и II осталось прежним, то

$$N = c \cdot V + a \cdot m, \qquad 35$$

---

* Первое начало обычно выражается в виде $\Delta Q' = dU + \Delta L$, где $\Delta Q'$ — количество тепла, полученного системой, dU — увеличение запаса внутренней энергии системы и ΔL — работа, совершенная системой против внешних сил. В нашем случае

$$\Delta Q = -\Delta Q'.$$

** При измерении теплот сорбции на практике часто пользуются ледяным калориметром, дающим требуемое постоянство температуры.

где $A = a \cdot m$ — сорбированное количество газа (пара) всей массой сорбента m.

Внутренняя энергия системы газ + сорбент U_1 до опыта (когда газ был отделен от сорбента) выразится:

$$U_1 = U_c + u_1 N, \qquad 36$$

где U_c — энергия сорбента и u_1 — внутренняя энергия 1 моля газа в сосуде II. Полагая сорбент неизменяемым (т. е: несжимаемым)*, мы будем иметь после опыта его внутреннюю энергию неизменной. Обозначая через $\overline{u}$ сорбционную энергию и через u внутреннюю энергию 1 моля газа для равновесных концентраций и температуры (для остатка несорбированного газа $(N - A)$ молей, занимающих объем $V_1 + V_2 = V$), получим выражение для энергии системы после опыта:

$$U_2 = U_c + u(N - A) + \overline{u}A\,^{**}. \qquad 36а$$

Согласно (34)

$$Q = U_1 - U_2 = u_1 N - u(N - A) - \overline{u}A. \qquad 37$$

Достаточно разреженный газ с большим приближением возможно считать идеальным. В этом случае $u_1 = u$, так как внутренняя энергия идеального газа не зависит от его концентрации (объема)

$$Q = A(u - \overline{u}). \qquad 37а$$

Заметим, что разобранный сорбционный процесс в термодинамическом смысле являлся необратимым, ибо он происходил с конечной (в действительности весьма значительной) скоростью, в связи с чем давление газа в течение процесса было различно в разных местах сосуда; кроме того температура газа при быстром течении процесса отличалась на конечную величину от температуры воды в калориметре.

Поэтому назовем тепловой эффект сорбционного процесса, отнесенный к единице массы сорбента, необратимой интегральной (т. е. суммарной) теплотой сорбции (q).

$$q = \frac{Q}{m} = \frac{A}{m}(u - \overline{u}); \quad q = a(u - \overline{u}) \text{ эрг/г}. \qquad 38$$

Так как обычно $q > 0$, то $u > \overline{u}$, т. е. величина сорбционной энергии газа менее его внутренней энергии (обе величины отнесены к 1 молю газа).

Если газ нельзя рассматривать как идеальный, то согласно (37) необратимая интегральная теплота сорбции выразится:

$$q = a(u - \overline{u}) = \frac{Q - (u - u_1)N}{m}. \qquad 38а$$

---

* Hückel[6], стр. 27. Согласно (32) изменение внутренней (поверхностной) энергии сорбента в результате сорбции учитывается величиной $\overline{u}$.

** По (32а) $\overline{u}A = U_c'' - U_c' + \overline{u}_c m$. Подставляя в (36а) получаем:

$$U_2 = [U_c - (U_c' - U_c'')] + u(N - A) + \overline{u}_c m.$$

Величина, стоящая в квадратных скобках, представляет собой внутреннюю энергию сорбента после опыта, причем член $U_c' - U_c''$ равен изменению внутренней энергии сорбента (поверхностной энергии в случае адсорбции) в процессе сорбции.

Член $(u - u_1)N$ представляет собой работу против сил сцепления, действующих между молекулами, совершенную при расширении N молей газа от объема V_2 до $V = V_1 + V_2$. Очевидно, что эта энергия не имеет отношения к сорбционному процессу и не должна учитываться при вычислении интегральной теплоты сорбции реального газа.

Определив на опыте интегральную теплоту сорбции $q = a(u - \bar{u})$, мы можем вычислить $\bar{u}$, если известна u.

Для идеального газа

$$\frac{du}{dT} = C_v \cdot \quad u = C_v T + u_0,$$

$$\bar{u} = u - \frac{q}{a} = C_v T - \frac{q}{a} + u_0. \qquad 39$$

II. Необратимая диференциальная теплота сорбции. Положим, что единица массы сорбента содержит в сорбированном состоянии a молей газа (пара). При дальнейшей сорбции при постоянной температуре Δa молей газа выделяется тепло Δq. Частное $\frac{\Delta q}{\Delta a}$ при $T = \text{const}$ дает тепловой эффект, рассчитанный на 1 моль сорбированного газа, характеризующий не весь процесс в целом, а некоторую его элементарную стадию, для которой сорбция уже достигла величины a.

Определим

$$q_d = \left(\frac{\partial q}{\partial a}\right)_T \qquad 40$$

как необратимую диференциальную теплоту сорбции. Согласно (38) получим

$$q_d = \left(\frac{\partial q}{\partial a}\right)_T = u - \bar{u} + a \left[\frac{\partial (u - \bar{u})}{\partial a}\right]_T \frac{\text{эрг}}{\text{моль}}. \qquad 41$$

Для идеального газа $u = f(T)$ и не зависит от концентрации. Поэтому

$$\left(\frac{\partial u}{\partial a}\right)_T = \left(\frac{\partial u}{\partial c}\right)_T \left(\frac{\partial c}{\partial a}\right)_T = 0,$$

так как

$$\left(\frac{\partial u}{\partial c}\right)_T = 0,$$

$$q_d = u - \bar{u} - a \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial a}\right)_T. \qquad 41a$$

Таким образом в общем случае q_d является функцией a, в частном случае линейной зависимости q от a.

$$q = k \cdot a, \quad q_d = \left(\frac{\partial q}{\partial a}\right)_T = k$$

и q_d не зависит от a.

Для адсорбционного процесса в некоторых случаях известна удельная поверхность единицы массы адсорбента s

По (7)

$$a = \mathfrak{a} \cdot s,$$

поэтому необратимую интегральную теплоту адсорбции целесообразно относить к единице поверхности адсорбента ($\mathfrak{g}$).

$$\mathfrak{g} = \frac{q}{s} = \frac{a}{s}(u - \overline{u}) = \mathfrak{a}(u - \overline{u}) \frac{эрг}{см^2}. \qquad 42$$

Диференциальная теплота адсорбции выразится:

$$\mathfrak{g}_d = \left(\frac{\partial \mathfrak{g}}{\partial \mathfrak{a}}\right)_T = u - \overline{u} + \mathfrak{a}\left[\frac{\partial(u - \overline{u})}{\partial \mathfrak{a}}\right]_T = u - \overline{u} + \mathfrak{a}\left[\frac{\partial(u - \overline{u})}{\partial a}\right]\frac{da}{d\mathfrak{a}} = q_d, \qquad 43$$

так как

$$\frac{da}{d\mathfrak{a}} = s \text{ и } \mathfrak{a} \cdot s = a,$$

т. е. для ее вычисления не требуется знания удельной поверхности адсорбента.

***12. Обратимые диференциальные теплоты сорбции.** Рассмотрим условия обратимого в термодинамическом смысле проведения сорбционного процесса. Вообразим газ или пар, находящийся в сосуде, снабженном поршнем, в равновессии с массой m сорбента. Давление на поршень осуществляется весом груза; будем полагать поршень идеально герметичным и двигающимся в цилиндре без трения (рис. 5).

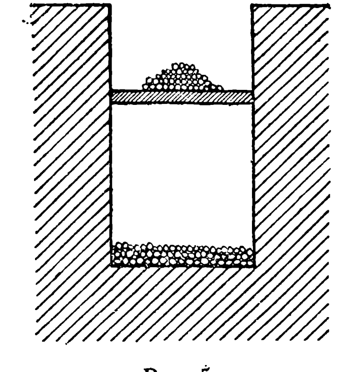


Рис. 5.

Вся система находится в термостате с постоянной температурой T. Обозначим через V объем сосуда, c — равновесную концентрацию газа и a — сорбированное количество газа.

Путем непрерывного увеличения бесконечно-малыми порциями веса груза, находящегося на поршне, осуществляем бесконечно-медленное изотермическое сжатие газа, сопровождающееся, согласно термическому уравнению сорбции, возрастанием сорбированного количества газа. Таким путем мы имеем возможность обратимо перевести систему из одного состояния в другое, причем внешними силами (в нашем случае силой веса груза) совершается некоторая работа и выделяется теплота сорбции, поглощаемая термостатом. Для проведения процесса в обратном направлении мы осуществляем бесконечно-медленным путем уменьшение веса груза и приводим поршень в первоначальное положение. В результате этого процесса газ совершит работу против внешних сил, по величине равную затраченной на прямой процесс, и система при десорбции (т. е. при обратном выделении сорбированного) газа получит от термостата количество тепла, равное выделенному в прямом процессе. После того как система вернется в исходное положение, в телах, окружающих систему, не останется никаких изменений. Поэтому описанный процесс будет термодинамически обратим.

Подсчитаем обратимую изотермическую диференциальную теплоту сорбции с учетом элементов работы, не имеющих отношения к сорбционному процессу, на которые соответственно поправим величину теплового эффекта.

Согласно первому началу термодинамики количество тепла, выделенное системой, выражается:

$$\Delta Q = -dU - \Delta L^{*},$$

где $-dU$ — уменьшение внутренней энергии системы и $-\Delta L$ — работа, совершенная внешними силами над системой.

По (36а)

$$U = U_c + cVu + am\bar{u}, \qquad 44$$

в котором $c \cdot V = (N - A)$ — число молей несорбированного газа и $a \cdot m = A$ — число сорбированных молей.

Вычислим изменение внутренней энергии системы при рассматриваемом изотермическом и бесконечно-малом изменении ее состояния. Газ или пар будем рассматривать как идеальный, для которого

$$u = f(T) \text{ и } \left(\frac{\partial u}{\partial c}\right)_T = 0.$$

$$dU = dU_c + Ud(c \cdot V) + m\left[\bar{u} + a\left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial a}\right)_T\right]da. \qquad 44а$$

Общее число молей N газа постоянно:

$$c \cdot V + am = N, \qquad 35$$

откуда получим:

$$d(c \cdot V) = -mda. \qquad 45$$

Полагая, как и ранее, сорбент несжимаемым **, будем иметь $dU_c = 0$ и в связи с (45):

$$dU = m\left[\bar{u} - u + a\left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial a}\right)_T\right]da.$$

Согласно (41а) выражение, стоящее в скобках, представляет собой необратимую диференциальную теплоту сорбции q_d, взятую с обратным знаком; поэтому:

$$dU = -m \cdot q_d da. \qquad 46$$

Напомним физический смысл полученного выражения. Если процесс происходит без совершения внешней работы, то $\Delta L = 0$ и $dU = -dQ$. После подстановки получим:

$$q_d = \left(\frac{dQ}{m \cdot da}\right)_T,$$

что служит определением для q_d (см. 40). Заметим, что без совершения внешней работы, в условиях, разобранных выше, процесс сорбции нельзя провести обратимо, так как невозможно осуществить его бесконечно-медленное течение.

---

* См. примечание на стр. 24.

** См. примечание на стр. 25.

Вычислим работу внешних сил ΔL:

$$\Delta L = p \cdot dV.$$

Согласно (35) при $N = \text{const}$

$$c \cdot dV + Vdc + mda = 0,$$

откуда

$$dV = -\frac{mda}{c} - \frac{Vdc}{c},$$

т. е. уменьшение объема имеет место не только за счет сжатия газа как результата понижения давления в сосуде, но и связано с параллельно протекающей сорбцией, связывающей некоторое количество газа и ведущей также к некоторому уменьшению объема (первый член в выражении dV).

$$\Delta L = pdV = -RTmda - RTVdc.$$

Второй член в выражении работы пропорционален объему газа и не характеризует сорбционного процесса.

$$\Delta Q = mq_d da + RTmda + RTVdc.$$

Тепловой эффект ΔQ, отвечающий обратимой изотермической сорбции, выразится:

$$\Delta Q' = \Delta Q - RTVdc = (q_d + RT)mda. \qquad 47$$

Определим обратимую изотермическую теплоту сорбции q_{it}:

$$q_{it} = \left(\frac{\Delta Q'}{mda}\right)_T. \qquad 48$$

По (47)

$$q_{it} = q_d + RT \ \frac{\text{эрг}}{\text{моль}}. \qquad 48а$$

Таким образом обратимая изотермическая (диференциальная) теплота сорбции, которая не может быть непосредственно определена на опыте, вычисляется из диференциальной теплоты сорбции q_d, легко доступной для измерения.

В частном случае адсорбционного процесса, по (43) для вычисления обратимой изотермической теплоты адсорбции не требуется знания удельной поверхности адсорбента.

*13. **Обратимая (диференциальная) изопикническая теплота сорбции.** Определим изопикническую теплоту сорбции как:

$$q_{ip} = \left(\frac{\Delta Q'}{dA}\right)_c, \qquad 49$$

где $\Delta Q'$ — количество тепла, выделяющееся при увеличении величины сорбции при постоянной концентрации (плотности) газа для единицы массы сорбента на da($dA = mda$, увеличение сорбции для всей его массы m), на сорбенте, уже содержащем в сорбированном состоянии a молей газа на

грамм сорбента, и отвечающее собственно сорбционному процессу. Согласно термическому уравнению (8) $f(a, c, T)=0$, изменение a при $c=\mathrm{const}$ связано с соответствующим изменением температуры.

По (10)

$$dT=\left(\frac{\partial T}{\partial a}\right)_c da=\frac{1}{\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_c} da. \qquad 50$$

Так как обычно

$$\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_c<0, \text{ то } dT<0$$

при положительном приращении a. Поэтому суммарный темпловой эффект в процессе обратимой изопикнической сорбции не только будет состоять из теплового эффекта собственно сорбционного процесса, но из тепла, отвечающего изменению температуры газа и сорбента, которое будет зависеть от массы газа и сорбента. При вычислении q_{lp} это тепло не будет включено в выражение для $\Delta Q'$.

Для обратимого проведения изопикнического сорбционного процесса представим газ и сорбент, находящиеся в сосуде, снабженном идеальным поршнем с адиабатическими стенками за исключением дна, которое хорошо проводит тепло. Помещая последовательно сосуд на ряд нагревателей, в котором температура соседних отличается на бесконечно-малую величину, мы осуществим обратимое нагревание газа и следовательно обратимое течение сорбционного процесса при $c=\mathrm{const}$, если одновременно будем поддерживать постоянство концентрации газа путем соответствующего изменения веса груза, находящегося на поршне (согласно уравнению состояния газа)*.

По первому началу термодинамики количество тепла ΔQ, выделенное системой:

$$\Delta Q=-dU-\Delta L.$$

Согласно (44) при $c=\mathrm{const}$

$$dU=dU_c+u\cdot d(cV)+c\cdot V du+m\bar{u} da+ma\left[\left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial a}\right)_T da+\left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial T}\right)_c dT\right]. \qquad 51$$

Общее число молей газа в системе $N=cV+am$ постоянно, откуда:

$$d(c\cdot V)=-m\cdot da. \qquad 52$$

Заметим, что

$$dV=-\frac{m}{c} da,$$

так как $c=\mathrm{const}$.

---

* Для идеального газа $p=cRT$; для осуществления постоянства концентрации необходимо соблюдение $\frac{p}{T}=\mathrm{const}$, т. е. при бесконечно-медленном повышении температуры газа необходимо бесконечно-медленное увеличение веса груза, пропорциональное абсолютной температуре.

Подставляя в (51) выражение для $d(c\cdot V)$ из (52) и dT из (50), получим:

$$dU = dU_c + m(\bar{u} - u)\, da +$$
$$+ cV\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_c dT + m\cdot a\left[\left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial a}\right)_T + \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial T}\right)_c \frac{1}{\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_c}\right] da.$$

Внешняя работа, совершенная над системой (для идеального газа):

$$\Delta L = pdV = -\frac{p}{c}\, m\, da,$$

так как

$$\frac{p}{c} = RT,\ \Delta L = -RTm\cdot da,$$

т. е. работа не зависит от объема газа.

Подставляя выражение для работы, получим:

$$\Delta Q = -dU_c - m\left\{\bar{u} - u + a\left[\left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial a}\right)_T + \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial T}\right)_a \cdot \frac{1}{\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_c}\right] - RT\right\} da -$$
$$- cV\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_c dT.$$

Первый и последний член, пропорциональные объему газа, представляют собою тепло, выделившееся за счет охлаждения сорбента и газа (как и ранее полагаем, что сорбент несжимаем). Это тепло мы вычитаем из суммарного теплового эффекта:

$$\Delta Q' = \Delta Q + dU_c + cV\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_c dT;$$

находим:

$$\Delta Q' = -m\left\{\bar{u} - u + a\left[\left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial a}\right)_T + \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_a \frac{1}{\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_c}\right] - RT\right\} da. \qquad 53$$

Согласно определению получаем выражение для обратимой изопикнической теплоты сорбции:

$$q_{lp} = -\left\{\bar{u} - u + a\left(\frac{\partial u}{\partial a}\right)_T + \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_a \frac{a}{\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_c}\right\} + RT\ \frac{эрг}{моль} \qquad 54$$

или по (41а) и (48а):

$$q_{lp} = q_d + RT - \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial T}\right)_a \frac{a}{\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_c} = q_{it} - \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial T}\right)_a \frac{a}{\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_c}, \qquad 54а$$

т. е. изопикническая теплота сорбции может быть вычислена, если известно энергетическое уравнение сорбции и уравнение изопикны сорбции.

Аналогично мы определим обратимую (диференциальную) изобарическую теплоту сорбции:

$$q_{ib}=\left(\frac{\Delta Q'}{m\cdot da}\right)_p. \qquad 55$$

Легко описанным путем найти, что

$$q_{ib}=-\left\{\bar{u}-u+a\left[\left(\frac{\partial\bar{u}}{\partial a}\right)_T+\left(\frac{\partial\bar{u}}{\partial T}\right)_a\frac{1}{\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_p}\right]\right\}+RT\ \frac{эрг}{моль}, \qquad 56$$

$$q_{ib}=q_d+RT-\left(\frac{\partial\bar{u}}{\partial T}\right)_a\frac{a}{\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_p}=q_{it}-\left(\frac{\partial\bar{u}}{\partial T}\right)_a\frac{a}{\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_p}. \qquad 57$$

***14. Обратимая (диференциальная) изостерическая теплота сорбции.** Согласно определению:

$$q_{is}=\left(\frac{\Delta Q'}{A\cdot dT}\right)_a, \qquad 58$$

где $\Delta Q'$ — количество тепла, требующееся для повышения температуры A молей сорбированного газа на dT, при постоянной величине сорбции. Таким образом изостерическая теплота сорбции имеет характер теплоемкости. При вычислении $\Delta Q'$ не учитывается количество тепла, пошедшее на нагревание газа и сорбента, и энергия, затраченная на внешнюю работу увеличения объема системы.

Вычислим количество тепла ΔQ, необходимое для повышения температуры системы на dT при $a=\text{const}$. Для обратимого проведения этого процесса возможно воспользоваться схемой, рассмотренной для изопикнической сорбции. Для поддерживания постоянства величины сорбции в процессе бесконечно-медленного повышения температуры необходимо соответствующее бесконечно-медленное увеличение веса груза F на поршне, связанное с величиной температуры уравнением изобары обратимой сорбции $p=\varphi_a(T)$;

$$F=p\omega=\omega\cdot\varphi_a(T),$$

где ω — площадь поршня.

По первому началу термодинамики $\Delta Q=dU+\Delta L$, где ΔQ — тепло, полученное системой.

По (44) при $a=\text{const}$

$$dU=dU_c+c\cdot V\left[\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_c dT+\left(\frac{\partial u}{\partial c}\right)_T dc\right]+am\left(\frac{\partial\bar{u}}{\partial T}\right)_a dT. \qquad 59$$

Для идеального газа $\left(\frac{\partial u}{\partial c}\right)_T=0$, ибо $u=f(T)$,

$$dU=dU_c+c\cdot V\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_c dT+am\left(\frac{\partial\bar{u}}{\partial T}\right)_a dT. \qquad 59а$$

Работа, совершенная системой:

$$\Delta L = pdV; \text{ так как } N = cV + am = \text{const},$$

$$cdV + Vdc = 0,\ dV = -\frac{V}{c}dc = -\frac{V}{c}\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_a dT,$$

$$\Delta L = pdV = -\frac{p}{c}V\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_a dT = -RTV\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_a dT,$$

$$\Delta Q = dU_c + cV\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_c dT + am\left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial T}\right)_a dT - RTV\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_a dT.$$

Первый член в выражении ΔQ представляет собой тепло, пошедшее на нагревание сорбента (полагая его неизменяемым), второй члени — тепло, затраченное на нагревание газа, и последний — тепло, эквивалентное внешней работе расширения системы. Перечисленные количества тепловой энергии не имеют непосредственного отношения к сорбционному процессу и согласно определению изостерической теплоты сорбции должны быть вычтены из теплового эффекта.

$$\Delta Q' = \Delta Q - dU_c - cV\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_c dT + RTV\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_a dT, \qquad 60$$

$$\Delta Q' = am\left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial T}\right)_a dT.$$

По определению q_{is}:

$$q_{is} = \left(\frac{\Delta Q'}{amdT}\right)_a = \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial T}\right)_a \frac{эрг}{моль\ градус}. \qquad 61$$

Таким образом изостерическая теплота сорбции представляет собой количество тепла, требующееся для повышения температуры на 1° одного моля газа, находящегося в сорбированном состоянии. Это тепло идет на увеличение сорбционной энергии $\bar{u}$.

Очевидно, что q_{is} не зависит от массы сорбента, а в случае адсорбционного процесса — от удельной поверхности адсорбента.

В заключение дадим сводку различных видов теплот обратимой сорбции * (по Гюккелю [6]).

Необратимая интегральная теплота сорбции.

$$q = a(u - \bar{u})\quad \frac{эрг}{г};\ \frac{кал}{г}. \qquad 38$$

Необратимая диференциальная теплота сорбции.

$$q_d = u - \bar{u} - a\left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial a}\right)_T \frac{эрг}{моль};\ \frac{кал}{моль}. \qquad 41а$$

* Для газов и паров с достаточным приближением следующих уравнению состояния идеальных газов.

Обратимая (диференциальная) изотермическая теплота сорбции.

$$q_{it} = q_d + RT \frac{эрг}{моль}; \quad \frac{кал}{моль}. \qquad 48а$$

Обратимая (диференциальная) изопикническая теплота сорбции.

$$q_{tp} = q_d + RT - q_{is} \frac{a}{\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_c} = q_{it} - q_{is} \frac{a}{\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_c} \frac{эрг}{моль}; \quad \frac{кал}{моль}. \qquad 54а$$

Обратимая (диференциальная) изобарическая теплота сорбции.

$$q_{ib} = q_d + RT - q_{is} \frac{a}{\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_p} = q_{it} - q_{is} \frac{a}{\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_p} \frac{эрг}{моль}; \quad \frac{кал}{моль}. \qquad 57$$

Обратимая (диференциальная) изостерическая теплота сорбции.

$$q_{is} = \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial T}\right)_a \frac{эрг}{моль\ градус}; \quad \frac{кал}{моль\ градус}. \qquad 61$$

***15. Термодинамика сорбционного равновесия.** Выведем термодинамическое условие сорбционного равновесия. При заданной природе сорбента и газа (пара) состояние сорбционного равновесия вполне определяется следующими переменными величинами: массой сорбента m, объемом, занимаемым газом V, исчисленным непосредственно до поверхности сорбента и включающим объем его пор, общим числом молей газа или пара N и абсолютной температурой T, ибо, как мы убедились раньше, внесение некоторой массы сорбента в сосуд, содержащий газ, при заданной температуре приводит к совершенно определенному состоянию равновесия.

Термодинамическим условием равновесия системы при постоянстве V, T и m будет являться минимум ее свободной энергии. Обозначая через F свободную энергию системы, будем иметь:

$$F = U - TS, \qquad 62$$

где U — внутренняя энергия системы и S — её энтропия.

Математически условие равновесия системы выразится:

$$\delta F = 0 \text{ для } V = \text{const}, \ T = \text{const и } m = \text{const}. \qquad 63$$

Мы уже имели выражение для внутренней энергии системы:

$$U = U_c + u_0 V + \bar{u}_0 m, \qquad 64$$

где $u_0 = c \cdot u$ — внутренняя энергия единицы объема газа (см. 44) и $\bar{u}_0 = a \cdot \bar{u}$ — сорбционная энергия, отнесенняя к единице массы сорбента (см. 32).

Аналогично получим выражение энтропии системы:

$$S = S_c + s_0 \cdot V + \bar{s}_0 m, \qquad 65$$

где S_c — энтропия сорбента, s_0 — энтропия единицы объема газа и $\bar{s}_0$ энтропия a молей газа, сорбированных единицей массы сорбента. Составим выражение для свободной энергии системы:

$$F = F_c + f_0 V + \bar{f}_0 m, \qquad 66$$

где

$$F_c = U_c - T \cdot S_c, \qquad 67$$

$$f_0 = u_0 - T s_0, \text{ где } f_0 = \varphi(c, T), \qquad 68$$

$$\bar{f}_0 = \bar{u}_0 - T \bar{s}_0, \text{ где } \bar{f}_0 = \varphi(a, T). \qquad 69$$

Для $V = \text{const}$, $T = \text{const}$, $m = \text{const}$ и неизменяемого (несжимаемого) сорбента будем иметь $\delta F_c = 0$ *.

$$\delta F = V \left(\frac{\partial f_0}{\partial c}\right)_T \delta c + m \left(\frac{\partial \bar{f}_0}{\partial a}\right)_T \delta a = 0, \qquad 70$$

ибо при постоянной температуре f_0 и $\bar{f}_0$ являются функциями только одной переменной (c, соотв. a).

При неизменном общем числе молей газа

$$N = c \cdot V + a \cdot m = \text{const} \qquad 35$$

вариации δc и δa зависимы друг от друга, и именно:

$$V\delta c + m\delta a = 0, \quad V\delta c = -m\delta a,$$

что в сочетании с (70) дает условие равновесия:

$$\left(\frac{\partial f_0}{\partial c}\right)_{T, V, m} = \left(\frac{\partial \bar{f}_0}{\partial a}\right)_{T, V, m}. \qquad 71$$

Так как $f_0 = \varphi(c, T)$ и $\bar{f}_0 = \varphi(a, T)$ то (71) представляет собой в явном виде соотношение между a, c и T, определяющее равновесие:

$$\xi(a, c, T) = 0,$$

т. е. термическое уравнение обратимой сорбции.

Следовательно мы термодинамически доказали, что сорбированное единицей массы сорбента количество газа (пара) вполне определяется двумя параметрами.

Выразим также условие равновесия через величины f и $\bar{f}$, отнесенные к 1 молю газа.

Очевидно $f_0 = cf$, $\bar{f}_0 = a\bar{f}$,

$$f + c\left(\frac{\partial f}{\partial c}\right)_{T, V, m} = a + \left(\frac{\bar{f}}{\partial a}\right)_{T, V, m}. \qquad 72$$

---

* См. примечание на стр. 25.

Вычислим свободную энергию единицы объема идеального газа f_0 и $\left(\frac{\partial f_0}{\partial c}\right)_T$.

Для одного моля газа мы имеем:

$$S = C_v \ln T + R \ln V + S_1\,{}^*,$$

(v — объем 1 моля газа)

$$u = C_v T + u,$$

$$f = u - Ts = C_v (T - T \ln T) - RT \ln v + u_1 - Ts_1,$$

$$f_0 = c \cdot f = C_v (T - T \ln T) c - RTc \ln c + (u_1 - Ts_1) c_1; \qquad 73$$

так как

$$v = \frac{1}{c}, \text{ то } -\ln v = \ln c,$$

откуда

$$\left(\frac{\partial f_0}{\partial c}\right)_T = C_v (T - T \ln T) + RT (1 + \ln c) + u_1 - Ts_1; \qquad 74$$

$$\left(\frac{\partial^2 f_0}{\partial c^2}\right)_T = RT \cdot \frac{1}{c}. \qquad 75$$

***16. Связь между термическим и энергетическим уравнениями обратимой сорбции.** Условие равновесия системы газ + сорбент при постоянной температуре T (также $V = \text{const}$, $m = \text{const}$ и $N = \text{const}$) по (71) выражается:

$$\left(\frac{\partial f_0}{\partial c}\right)_{T, V} = \left(\frac{\partial \bar{f}_0}{\partial a}\right)_{T, V}. \qquad 71$$

При изменении температуры системы T на dT равновесие смещается, причем равновесная концентрация газа c изменяется на dc и сорбированное количество газа a на da; однако эти изменения зависимы, так как новое состояние представляет собой также равновесие. Мы получим связь между dT, dc и da, рассматривая изменение условия равновесия (71) от температуры:

$$\frac{\partial^2 f_0}{\partial c^2} dc + \frac{\partial^2 f_0}{\partial c \partial T} dT = \frac{\partial^2 \bar{f}_0}{\partial a^2} da + \frac{\partial^2 \bar{f}_0}{\partial a \partial T} dT.$$

При

$$a = \text{const}, \quad da = 0,$$

$$\frac{\partial^2 f_0}{\partial c^2} dc + \frac{\partial^2 f_0}{\partial c \partial T} dT = \frac{\partial^2 \bar{f}_0}{\partial a \partial T} dT,$$

или

$$\left(\frac{\partial c}{dT}\right)_a = \frac{\dfrac{\partial^2 \bar{f}_0}{\partial a \partial T} - \dfrac{\partial^2 f_0}{\partial c \partial T}}{\dfrac{\partial^2 f_0}{\partial c^2}}. \qquad 76$$

Докажем, что числитель дроби равен $\frac{q_d}{T}$.

---

* См. напр. Хвольсон „Курс физики“, т. III, стр. 494 (1919) или любой учебник термодинамики.

Связь между свободной и внутренней энергиями как для 1 $см^3$ газа, так и для количества газа, сорбированного единицей массы сорбента, дается уравнением Гиббса-Гельмгольца:

$$f_0 = u_0 + T\left(\frac{\partial f_0}{\partial T}\right)_c, \qquad 77$$

$$\bar{f}_0 = \bar{u}_0 + T\left(\frac{\partial \bar{f}_0}{\partial T}\right)_a \qquad 77a^*$$

откуда

$$\left(\frac{\partial f_0}{\partial T}\right)_c = \frac{f_0 - u_0}{T}; \qquad \left(\frac{\partial \bar{f}_0}{\partial T}\right)_a = \frac{\bar{f}_0 - \bar{u}_0}{T};$$

$$\frac{\partial^2 f_0}{\partial c\,\partial T} = \frac{T\left[\left(\frac{\partial f_0}{\partial c}\right)_T - \left(\frac{\partial u_0}{\partial c}\right)_T\right]}{T^2} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial f_0}{\partial c}\right)_T - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial u_0}{\partial c}\right)_T;$$

$$\frac{\partial^2 \bar{f}_0}{\partial a\,\partial T} = \frac{T\left[\left(\frac{\partial \bar{f}_0}{\partial a}\right)_T - \left(\frac{\partial \bar{u}_0}{\partial a}\right)_T\right]}{T^2} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial \bar{f}_0}{\partial a}\right)_T - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial \bar{u}_0}{\partial a}\right)_T.$$

Составляем числитель дроби (76), принимая во внимание (71):

$$\frac{\partial^2 \bar{f}_0}{\partial a\,\partial T} - \frac{\partial^2 f_0}{\partial c\,\partial T} = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial \bar{f}_0}{\partial a}\right)_T - \left(\frac{\partial \bar{u}_0}{\partial a}\right)_T - \left(\frac{\partial f_0}{\partial c}\right)_T + \left(\frac{\partial u_0}{\partial c}\right)_T\right] = -\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial \bar{u}_0}{\partial a}\right)_T - \left(\frac{\partial u_0}{\partial c}\right)_T\right]. \qquad 78$$

Переходя к величинам, отнесенным к одному молю газа, будем иметь:

$$u_0 = c\cdot u, \qquad \bar{u}_0 = a\cdot\bar{u},$$

$$\left(\frac{\partial u_0}{\partial c}\right)_T = u + \left(\frac{\partial u}{\partial c}\right)_T, \qquad \left(\frac{\partial \bar{u}_0}{\partial a}\right)_T = \bar{u} + \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial a}\right)_T,$$

причем для идеального газа $\left(\frac{\partial u}{\partial c}\right)_T = 0$,

согласно (41a)

$$\frac{\partial^2 \bar{f}_0}{\partial a\,\partial T} - \frac{\partial^2 f_0}{\partial c\,\partial T} = -\frac{1}{T}\left[\bar{u} - u + a\left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial a}\right)_T\right] = \frac{q_d}{T}. \qquad 79$$

По (75)

$$\left(\frac{\partial^2 f_0}{\partial c^2}\right)_T = \frac{RT}{c}. \qquad 80$$

Подставляя полученные выражения (79) и (80) в формулу (76), имеем:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_a = \frac{c}{RT^2}\cdot q_d. \qquad 81$$

---

* Строгое обоснование см. Гюккель [6], стр. 44.

Полученное уравнение устанавливает связь между изостерой $\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_a$ и необратимой диференциальной теплотой сорбции q_d. Если, как это обычно имеет место, $q_d > 0$, то $\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_a > 0$, т. е. при повышении температуры, при $a = \text{const}$ равновесная концентрация газа возрастает.

Согласно (18)

$$\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_a = -\frac{\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_c}{\left(\frac{\partial a}{\partial c}\right)_T};$$

подставляя в (81):

$$\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_c = -\frac{c}{RT^2}\cdot q_d \cdot \left(\frac{\partial a}{\partial c}\right)_T. \qquad 82$$

Если $q_d > 0$ и сорбированное количество газа растет по мере увеличения концентрации $\left(\frac{\partial a}{\partial c}\right)_T > 0$, то по (82) $\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_c < 0$, т. е. при постоянной концентрации величина сорбции убывает при возрастании температуры.

Несколько преобразуем основное уравнение (81). Внося c под знак диференцирования, получаем:

$$\left(\frac{\frac{\partial c}{c}}{\partial T}\right)_a = \frac{q_d}{RT_2} \quad \text{или} \quad \left(\frac{\partial \ln c}{\partial T}\right)_a = \frac{q_d}{RT^2}.$$

$$RT^2\left(\frac{\partial \ln c}{\partial T}\right)_a = q_d. \qquad 83$$

Заменим переменную c на p.

Исходим из уравнения (81). Согласно (30а)

$$\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_a = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_a \cdot \frac{1}{RT} - \frac{p}{RT^2}.$$

Подставляя в (81)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_a \frac{1}{RT} - \frac{p}{RT^2} = \frac{c}{RT^2}\cdot q_d,$$

сокращаем на $\frac{1}{RT}$ и заменяя $c = \frac{p}{RT}$:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_a = \frac{p}{RT^2} q_d + \frac{p}{T}.$$

Внося p под знак производной и перенося член RT^2 в левую часть, получим:

$$RT^2\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_a = q_d + RT. \qquad 84$$

Согласно (48a)

$$q_d + RT = q_{it},$$

$$RT^2 \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_a = q_{it}. \qquad 84a$$

Полученное уравнение построено совершенно аналогично уравнению Клапейрона-Клаузиуса, связывающего теплоту конденсации пара λ с зависимостью упругости его насыщенного пара от температуры. Для случая парообразования уравнение Клапейрона-Клаузиуса имеет вид (рассматривая пар как идеальный газ):

$$RT^2 \frac{d \ln p}{dT} = \lambda \qquad 85$$

и следовательно по форме вполне совпадает с полученным уравнением. Таким образом имеется формальная возможность сравнивать процесс испарения при неизменном объеме системы и различных температурах с обратимым сорбционным процессом при постоянной величине сорбции и переменной температуре. Из этого сравнения вытекает аналогия между теплотой конденсации пара и обратимой изотермической теплотой сорбции.

***17. Уравнение Гиббса для адсорбционного процесса.** Рассмотрим один из часто встречающихся методов теоретического анализа адсорбционного процесса, в котором применяется понятие поверхностной энергии *.

Поверхностной энергией адсорбента называется свободная энергия единицы его поверхности, которая отвечает изотермической работе увеличения величины поверхности на единицу при постоянном объеме системы. Очевидно, что для твердых тел непосредственное определение поверхностной энергии не может быть осуществлено **.

Если F — свободная энергия системы, то поверхностная энергия σ по определению выразится:

$$\sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial S}\right)_{T,\,V} \frac{эрг}{см^2}, \qquad 86$$

где S — поверхность адсорбента.

Вольмер [3]) дал схему идеального (воображаемого) процесса, дающего возможность обратимым и изотермическим путем изменять величину поверхности твердого адсорбента, принимающей участие в адсорбционном процессе. Наличие этой схемы позволяет осуществить термодинамическое рассмотрение процесса.

Вообразим сосуд, разделенный перегородкой на две части A и B (рис. 6). Внизу перегородки имеется щель, через которую проходит адсорбент в виде весьма тонкой пластинки; предполагается, что поверхность адсорбента идеально гладкая и перегородка совершенно плотно примыкает к поверхности адсорбента и силы трения отсутствуют. В отделении сосуда A, имеющего объем V, исчисленный непосредственно до поверхности адсорбента, нахо-

---

* См стр. 33.

** Так как при деформации (например увеличении) поверхности твердого тела будет совершаться работа не только против молекулярных сил частиц, лежащих в поверхностном слое, но и частиц, лежащих в более глубоких слоях тела.

дится газ в равновесии с поверхностью адсорбента S; в отделении B с объемом V_0 имеется вакуум, граничащий с поверхностью адсорбента S_0, не имеющей адсорбированного газа. Вся система находится в термостате при температуре T.

Путем бесконечно медленного вдвигания пластинки адсорбента в сосуд A мы осуществляем обратимый и изотермический процесс увеличения поверхности адсорбента, участвующей в адсорбционном процессе, причем толщина пластинки считается столь малой, что работа против давления газа исчезающе мала.

Рис. 6.

Свободная энергия системы адсорбент + + газ представляет собой сумму свободных энергий частей системы, находящихся в объемах A и B:

$$F_\varepsilon = F + F_0.$$

Увеличиваем изотермически и обратимо поверхность S на величину dS. Очевидно, что $dS = -dS_0$, и совершенная работа выразится:

$$dL = \left(\frac{\partial F_\varepsilon}{\partial S}\right)_T dS = \left(\frac{\partial F}{\partial S}\right)_T dS + \left(\frac{\partial F_0}{\partial S_0}\right)_T dS_0 = \left[\left(\frac{\partial F}{\partial S}\right)_T - \left(\frac{\partial F_0}{\partial S_0}\right)_T\right] dS. \qquad 87$$

По определению поверхностной энергии:

$$\sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial S}\right)_{T,\,V}, \quad \sigma_0 = \left(\frac{\partial F_0}{\partial S_0}\right)_{T,\,V},$$

где σ — поверхностная энергия адсорбента, находящегося в сосуде A (и содержащего газ в адсорбированном состоянии), σ_0 — поверхностная энергия адсорбента в сосуде B.

$$dL = (\sigma - \sigma_0)\, dS. \qquad 88$$

Вольмер называет величину $\sigma_0 - \sigma$ поверхностным давлением (Flächendruck), рассматривая адсорбированный газ как двухмерный, молекулы которого могут свободно перемещаться вдоль поверхности. Давление двухмерного газа будет измеряться силой, отнесенной к линии длиной, равной единице. Обозначив поверхностное давление через π, будем иметь:

$$\pi = \sigma_0 - \sigma \quad \frac{дин^*}{см},$$

$$dL = \left(\frac{\partial F_\varepsilon}{\partial S}\right)_T dS = -\pi dS. \qquad 89$$

С другой стороны, свободная поверхностная энергия системы выразится:

$$F_\varepsilon = F_0 + F_1 + f_0 V + \bar{f}_0 S, \qquad 90$$

* Поверхностная энергия, измеряемая в *эрг/см²*, численно равна величине поверхностного натяжения *дин/см*, поэтому $\sigma_0 - \sigma$ численно равна разности поверхностных натяжений, т. е. представляет собой силу, отнесенную к единице длины.

где F_0 — свободная энергия части системы, находящейся в объеме B; $F_1+f_0V+\bar{f}_0S$ — свободная энергия части системы, находящейся в сосуде A (см. 66). Как и ранее:

$$f_0=f(c,\ T),$$

$$\bar{f}_0=\varphi(\alpha,\ T).$$

Согласно (89)

$$dL=\left(\frac{\partial F_\varepsilon}{\partial S}\right)_{T,\ V}dS=\left(\frac{\partial F_0}{\partial S_0}\right)_{T,\ V}dS_0+$$

$$+\left(\frac{\partial F_1}{\partial S}\right)_{T,\ V}dS+V\left(\frac{\partial f_0}{\partial c}\right)_{T,\ V}dc+S\left(\frac{\partial \bar{f}_0}{\partial \alpha}\right)_{T,\ V}d\alpha+\bar{f}_0\,dS.$$

Первые два члена правой части сократятся, ибо

$$\left(\frac{\partial F_0}{\partial S_0}\right)_{T,\ V}=\left(\frac{\partial F_1}{\partial S}\right)_{T,\ V}=\sigma_0,$$

так как F_0 и F_1 относятся к поверхности адсорбента, лишенной газа, кроме того $dS=-dS_0$. Постоянство общего числа молей газа $N=\text{const}$ дает для $V=\text{const}$:

$$N=cV+\alpha\cdot S, \qquad 33$$

$$Vdc=-Sd\alpha-\alpha dS;$$

применяя условие равновесия (71), получим:

$$dL=-S\left(\frac{\partial \bar{f}_0}{\partial \alpha}\right)_{T,\ V}d\alpha-\alpha\left(\frac{\partial \bar{f}_0}{\partial \alpha}\right)_{T,\ V}dS+S\left(\frac{\partial \bar{f}_0}{\partial \alpha}\right)_{T,\ V}d\alpha+\bar{f}_0\,dS,$$

$$dL=\left[\bar{f}_0-\alpha\left(\frac{\partial \bar{f}_0}{\partial \alpha}\right)_{T,\ V}\right]dS=-\pi dS.$$

Итак мы получили вспомогательную формулу для вывода, связывающую поверхностное давление и функции, характеризующие адсорбированный газ.

$$\sigma_0-\sigma=-\bar{f}_0+\alpha\left(\frac{\partial \bar{f}_0}{\partial \alpha}\right)_{T,\ V}. \qquad 91$$

Для вывода уравнения Гиббса, дающего зависимость между изменением поверхностной энергии, концентрацией газа и величиной адсорбции, воспользуемся уравнениями (76) и (79), в которых величину адсорбции отнесем к единице поверхности.

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_c=-\frac{q_d}{T}\,\frac{1}{\left(\frac{\partial^2 \bar{f}_0}{\partial \alpha^2}\right)_T}. \qquad 92$$

Диференцируя (91) по a, учитывая, что σ_0 от a не зависит, получаем:

$$-\left(\frac{\partial\sigma}{\partial a}\right)_T = -\left(\frac{\partial f_0}{\partial a}\right)_T + a\left(\frac{\partial^2 f_0}{\partial a^2}\right)_T + \left(\frac{\partial f_0}{\partial a}\right)_T,$$

$$-\left(\frac{\partial\sigma}{\partial a}\right)_T = a\left(\frac{\partial^2 f_0}{\partial a^2}\right)_T. \qquad 93$$

Исключая из формул (92), (93), (82) $\left(\frac{\partial^2 f_0}{\partial a^2}\right)$ и $\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_c$,

получим:

$$\left(\frac{\partial a}{\partial c}\right)_T = -RT\frac{a}{c}\frac{1}{\left(\frac{\partial\sigma}{\partial a}\right)_T}. \qquad 94$$

Так как $\sigma = \psi(c, T)$ то

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial a}\right)_T = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial}\right)_T\left(\frac{\partial c}{\partial a}\right)_T = \frac{\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right)_T}{\left(\frac{\partial a}{\partial c}\right)_T}.$$

Подставляя, находим:

$$\left(\frac{\partial a}{\partial c}\right)_T = -RT\frac{a}{c}\frac{\left(\frac{\partial a}{\partial c}\right)_T}{\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right)_T};$$

по сокращении получаем уравнение Гиббса:

$$a = -\frac{c}{RT}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right)_T, \qquad 95$$

(для идеального газа).

Уравнение Гиббса представляет собой в неявном виде уравнение изотермы адсорбции. Если известна зависимость между поверхностной энергией и концентрацией газа при $T = \text{const}$, то величина адсорбции легко выражается в явном виде, как функция концентрации газа.

В случае газовой адсорбции $a > 0$ из уравнения следует, что

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right)_T < 0,$$

т. е. поверхностная энергия уменьшается по мере увеличения концентрации (адсорбции) газа, при $T = \text{const}$. С другой стороны, изменение поверхностной энергии границы раздела в связи с изменением концентрации газа можно рассматривать как причину явления адсорбции. В самом деле, если газ, попадая на поверхность раздела (поверхность адсорбента), понижает поверхностную энергию σ, т. е. уменьшает запас свободной энергии единицы поверхности, то такой процесс при $T = \text{const}$ будет являться термодинамически необходимым, ибо он ведет к уменьшению запаса свободной энергии системы.

Более элементарные выводы уравнения Гиббса (95) и уравнения (83) приведены в главе об адсорбции растворенных веществ. По аналогии результаты этих выводов могут быть перенесены и для адсорбции газов (см. § 51).

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 1 *.

1 **Gibbs,** *Thermodinamische Studien.* 2. **Williams,** *Термодинамика адсорбции,* „Proc. Edinburgh", **37,** 161 (1917); см. „Ber." (1920), стр. 1128. 3. **Volmer,** *Термодинамические следствия из уравнения состояния адсорбированного вещества,* „Z. Phys. Ch." **115,** 253 (1925). 4. **Volmer und Adhikari,** *Доказательство и измерение диффузии адсорбированных молекул на поверхности твердых тел,* „Z. Phys. Ch.", **119,** 46 (1926). 5. **Cassel,** *Об агрегатном состоянии адсорбированного газа,* „Erg. der exakt. Naturwiss"., **6,** 104 (1927). 6. **E. Hückel,** *Адсорбция и капиллярная конденсация.* Монография. Лейпциг (1928).

---

* За названием журнала следует том, после запятой страница и в скобках год. Приняты следующие сокращения названий наиболее распространенных журналов:

Ж. Русск. хим. общ. — Журнал Русского физико-химического общества Часть химическая.

Ж. прикл. хим. — Журнал прикладной химии.

Ж. хим. пром. — Журнал химической промышленности.

Z. Phys. Ch. — Zeitschrift für Physikalische Chemie.

Koll. Zt. — Kolloid Zeitschrift.

Koll. Beih. — Kollochemische Beihefte.

Z. Elektroch — Zeitschrift für Elektrochemie.

Z. anorg. Ch. — Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.

Z. angew. Ch. — Zeitschrift für angewandte Chemie.

Ber. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.

Biochem. Zt. — Biochemische Zeitschrift.

Z. Phys. — Zeitschrift für Physik.

Phys. Zt. — Physikalische Zeitschrift.

Ann. Phys. — Annalen der Physik.

Phys. Rev. — Physical Review.

Phil. Mag. — Philosophical Magazine.

J. Ch. Soc. — Journal Chemical Society, London.

J. Phys. Ch. — Journal of Physical Chemistry.

J. Am. Ch. Soc. — Journal American Chemical Society.

Ind. Eng. Ch. — Industrial and Engineering Chemistry.

Compt. rend. — Comptes Rendus de l'Academie des Sciences.

2 ГЛАВА

ТЕОРИИ СОРБЦИИ ГАЗОВ И ПАРОВ

ТЕОРИИ АДСОРБЦИИ ГАЗОВ

18. Введение. В предшествующей главе мы рассмотрели термодинамические следствия для обратимого сорбционного процесса, устанавливающие связь между переменными величинами, входящими в термическое и энергетическое уравнения обратимой сорбции. Как и все общие термодинамические выводы, полученные соотношения оставляют открытым вопрос о механизме процесса.

Теория сорбционного процесса будет более совершенной, если на основе теоретических соображений будут выведены функции, входящие в термодинамические уравнения в неявном виде.

Переходя к обзору теоретических представлений об адсорбционном процессе, мы остановимся вначале на молекулярно-статистических выводах, основанных на применении важнейшего положения статистической механики — принципа Максвелла-Больцмана, устанавливающего стационарное распределение молекул газа в пространстве, в различных местах которого молекулы обладают разной потенциальной энергией. Вывод принципа Максвела-Больцмана рассматривается в курсах статистической механики*; мы познакомимся с его формулировкой для идеальных газов и убедимся на одном частном примере в справедливости из него вытекающих следствий.

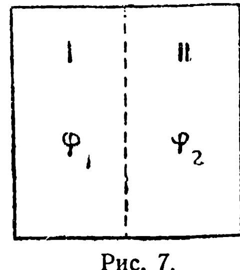


Рис. 7.

Представим при постоянной температуре сосуд, содержащий газ, мысленно разделенный на две части *I* и *II* (рис. 7). Если потенциальная энергия молекул газа одинакова как в первом, так и во втором отделениях, то очевидно концентрация газа будет одна и та же во всем объеме сосуда. Пусть φ_1 — потенциальная энергия для одного моля газа**, находящегося в первой половине сосуда и φ_2 для второй половины. Допустим, что $\varphi_2 > \varphi_1$. Легко качественно показать, что концентрация газа в стационарном (установившемся) состоянии в первом отделении будет отличаться от концентрации газа во втором отделении, так как вероятности нахождения любой молекулы газа в единице объема первой и второй частей сосуда будут различны***. Так как $\varphi_2 > \varphi_1$, то при переходе молекулы из второго отделения в первое выделяется энергия $\varphi_2 - \varphi_1$, из расчета на моль газа,

* J. W. Gibbs, Elementare Grundlagen der Statistischen Mechanik, Leipzig 1905; A. Wassmuth, Grundlagen und Anwendungen der statistischen Mechanik, Braunschweig 1915.

** Или рассчитанная на 1 моль газа; средняя кинетическая энергия молекул газа одинакова в обоих отделениях.

*** Вероятность нахождения молекулы в каком-либо элементе объема (например единице объема) мы определим следующим образом: будем через короткие промежутки времени регистрировать положение молекулы в сосуде, отмечая число положительных наблюдений, застающих молекулу в рассматриваемом элементе объема.

напротив, на обратный переход должна быть затрачена соответствующая работа.

Очевидно, что молекулы будут стремиться покинуть второе отделение и собраться в первом, ибо этот переход будет отвечать уменьшению потенциальной энергии системы. Но тепловое движение молекул, стремящееся равномерно распределить частицы газа во всем объеме сосуда, будет препятствовать этому переходу, поэтому он будет осуществлен лишь в некоторой степени. Стационарному состоянию газа будут соответствовать одинаковые потоки молекул за единицу времени из первого отделения во второе и обратно, очевидно, что концентрация газа в первом отделении, где газ обладает меньшей потенциальной энергией, будут более, чем во втором отделении. Принцип Максвелла-Больцмана дает количественное выражение для распределения газа. Если W_1 и W_2 суть вероятности нахождения молекул газа в единицах объема первой и второй частей сосуда, то по принципу Максвелла-Больцмана*:

$$\frac{W_2}{W_1}=\frac{e^{-\frac{\varphi_2}{RT}}}{e^{-\frac{\varphi_1}{RT}}}, \qquad 96$$

или

$$\frac{W_2}{W_1}=e^{-\frac{(\varphi_2-\varphi_1)}{RT}}=e^{-\frac{\varphi}{RT}}, \qquad 96a$$

где φ — избыток потенциальной энергии моля газа во втором отделении по сравнению с первым. Так как в нашем случае $\varphi_2>\varphi_1$, то $\varphi>0$ и $W_2<W_1$, что подтверждает изложенные качественные соображения.

Так как вероятности W_2 и W_1 одинаковы для любых молекул газа, то концентрации газа C_2 и C_1 в соответствующих частях сосуда будут относиться как их вероятности:

$$\frac{C_2}{C_1}=\frac{W_2}{W_1} \qquad 97$$

и согласно (96):

$$\frac{C_2}{C_1}=\frac{e^{-\frac{\varphi_2}{RT}}}{e^{-\frac{\varphi_1}{RT}}} \qquad 98$$

и (96a):

$$C_2=C_1e^{-\frac{\varphi}{RT}}, \qquad 98a$$

где

$$\varphi=\varphi_2-\varphi_1.$$

Если из N_0 наблюдений N положительных, то вероятность нахождения молекулы в рассматриваемом элементе объема выразится:

$$W=\lim_{N_0\to\infty}\left(\frac{N}{N_0}\right),$$

где число наблюдений N_0 мыслится возможно большим (теоретически бесконечным). Полученная вероятность, называемая вероятностью, вычисленной из опыта, и практически совпадает с вероятностью определенной согласно известных статочностей.

* Считая объем молекул газа исчезающе малым.

Поясним справедливость полученной формулы на частном примере. Пусть 1 моль газа на поверхности земли обладает потенциальной энергией φ_1, а на высоте h — φ_2. Очевидно $\varphi_2 - \varphi_1 = Mgh$, где Mg — вес газа (g — ускорение силы тяжести). Если C_1 — концентрация газа на поверхности земли, а C_2 — на высоте h, то по (98а)

$$C_2 = C_1 e^{-\frac{Mg}{RT} \cdot h}, \qquad 99$$

или

$$\ln \frac{C_1}{C_2} = \frac{Mg}{RT} h. \qquad 99а$$

Полученная формула устанавливает изменение концентрации газа (воздуха) по мере удаления от поверхности земли (при постоянном g) и носит название гипсометрической (барометрической) формулы *. Эта формула легко выводится обычным путем она нам понадобится в дальнейшем.

19. Теории адсорбции. Явление адсорбции, представляющее собою уплотнение (концентрирование молекул газа на поверхности твердого тела, является результатом сил притяжения, действующих на молекулы со стороны поверхности тела. Эти силы имеют электрическую природу, и их действие проявляется лишь на весьма малых расстояниях, сравнимых с размером молекул.

При приближении молекулы газа к поверхности тела сначала проявляется сила притяжения, сильно возрастающая по мере уменьшения расстояния между поверхностью и молекулой, но до известного предела. При дальнейшем приближении молекулы сила притяжения резко убывает, становится равной нулю, потом переходит в сильно отталкивательную силу. Существование притягательных и отталкивательных сил, действующих между молекулами, особенно наглядно иллюстрируется поведением твердого тела, которое противится как своему растяжению, вызывающему взаимное удаление молекул, при котором проявляются силы притяжения, так и сжатию, когда возникают отталкивательные силы благодаря сближению молекул Для количественного построения картины адсорбционного процесса нам необходимо знать силы, действующие на молекулы на различных расстояниях от поверхности адсорбента. То пространство, в котором проявляется действие молекулярных сил, носит название поля молекулярных сил Поле сил, создаваемое поверхностью адсорбента, вполне характеризуется потенциальной энергией (потенциалом), которым обладает молекула в различных точках поля. Мы будем рассматривать плоскую поверхность адсорбента и выясним для этого случая зависимость потенциала поля адсорбента от расстояния от поверхности.

Потенциал некоторой точки поля определяется как работа, рассчитанная на 1 моль газа, которую необходимо затратить на перемещение молекулы газа с далекого расстояния, где не действуют силы (теоретически из бесконечности) в данную точку поля. Так как в поле сил адсорбента действуют

---

* Песков, Коллоиды (1925), стр. 50; Наумов, Химия коллоидов (1930), стр. 231, где

$$W = \frac{3}{2} \frac{RT}{N}; \quad \frac{4}{3} \pi r^3 D = M.$$

Для газов

$$D - D' \approx D.$$

как притягательные, так и отталкивательные силы, то потенциал поля адсорбента имеет различный знак на разных расстояниях от поверхности адсорбента.

Вне границ поля, где не действуют силы, потенциал равен нулю, при приближении к поверхности адсорбента потенциал, являясь отрицательной величиной (так как при перемещении молекулы не затрачивается, а выделяется работа — результат сил притяжения), растет по абсолютной величине; начиная с некоторого расстояния x_1 от поверхности, характеризующегося сменой сил притяжения на отталкивание, т. е. отсутствием притягательных и отталкивательных сил, абсолютная величина потенциала убывает, ибо производится работа против сил отталкивания. На более близких расстояниях потенциал становится равным нулю и далее весьма быстро возрастает, оставаясь положительной величиной (результат сил отталкивания).

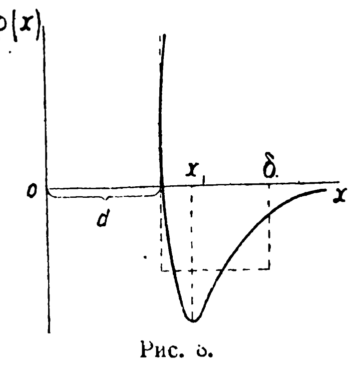


Рис. 8.

На рис. 8 представлено схематически изменение потенциала поля адсорбента в зависимости от расстояния от поверхности.

Если $\varphi = \varphi(x)$ — потенциал поля, то сила, действующая на молекулу (рассчитанная на 1 моль газа, т. е. $6{,}06 \times 10^{23}$ молекул) выразится:

$$F(x) = -\frac{d\varphi}{dx}. \qquad 100$$

В нашем случае для $x > x_1$ $\frac{d\varphi}{dx} > 0$, так как потенциал растет по мере увеличения расстояния от поверхности адсорбента и $F < 0$, т. е. сила направлена по направлению к поверхности (притяжение). Для $x = x_0$ $\frac{d\varphi}{dx} = 0$ и $F = 0$ и наконец для $x < x'$ $\frac{d\varphi}{dx} < 0$, $F > 0$; сила направлена от поверхности адсорбента (отталкивание). Таким образом, если известен потенциал как функция координат поля, то сила поля легко определяется путем диференцирования выражения потенциала по соответствующему направлению.

20. Простейшая картина адсорбционного процесса. Остановимся детально на теоретическом выводе простейшего термического уравнения адсорбции для случая малых адсорбированных количеств газа *. Вообразим адсорбент с плоской поверхностью S, находящийся в равновесии с газом, который будем рассматривать как идеальный.

В первом приближении возможно предположить следующее изменение потенциала поля адсорбента с расстоянием от поверхности адсорбента: для $x > \delta$ $\varphi = 0$, $d < x < \delta$ $\varphi = -\varphi = \text{const}$ и независим от температуры и для $x < d$ $\varphi = +\infty$, т. е. действие сил с постоянным средним потенциалом проявляется только на расстоянии между d и δ от поверхности адсор-

* E. Hückel [36]), см. также E. Jaquet [29]). Излагаемый вывод принадлежит П. Дебаю (P. Debye).

бента. d представляет собой то минимальное расстояние, на которое молекула может приблизиться к поверхности адсорбента. Избранная зависимость φ от x показана на рис. 8 пунктирной кривой. Итак в объеме сосуда V молекулы газа свободны и их потенциал (потенциальная энергия) равен нулю; молекулы, находящиеся в объеме $\Delta \cdot S$* на поверхности адсорбента, где $\Delta = \delta - d$, обладают потенциальной энергией — φ.

Если общее число молей газа в сосуде N, то

$$N = N_A + N_C,$$

где N_A — число молей, находящихся в объеме $\Delta \cdot S$ и N_C — число молей газа в остальном объеме сосуда. Легко выразить концентрацию газа в объеме ΔS c_A и в свободном состоянии c.

Очевидно:

$$c_A = \frac{N_A}{\Delta \cdot S}, \quad c = \frac{N_C}{V'}, \qquad 101$$

где $V' = V - \Delta \cdot S$ (101a), так как объем V исчисляется непосредственно до поверхности адсорбента.

По принципу Максвелла-Больцмана (98а)

$$\frac{\frac{N_A}{\Delta S}}{\frac{N_C}{V'}} = e^{\frac{\varphi}{RT}}, \text{**} \qquad 102$$

причем показатель степени положителен, так как потенциал поля адсорбента считается отрицательным. Количество газа, находящегося в объеме $\Delta \cdot S$ и отнесенное к единице поверхности адсорбента (α') выразится:

$$\alpha' = \frac{N_A}{S}. \qquad 103$$

По определению величины адсорбции α:

$$\alpha = \alpha' - \delta \cdot c. \qquad 103а\text{***}$$

Согласно (101), (103а) и (103) получаем из (102):

$$\alpha = \left[\Delta \cdot e^{\frac{\varphi}{RT}} - \delta\right] \cdot c, \qquad 104$$

термическое уравнение адсорбции, устанавливающее связь между величиной адсорбции, температурой и концентрацией газа.

---

* Адсорбционном объеме (Adsorptionsraum) или обьеме поля адсорбента.

** Пренебрегая конечным размером молекул.

*** Hückel [36]), стр. 58. Под адсорбированным количеством газа понимается избыток газа, находящегося в адсорбционном объеме $\Delta \cdot S$ (в слое толщиною δ), по сравнению с тем количеством, которое заполняло бы этот объем в отсутствии адсорбции при концентрации, равной c.

Если $\alpha \gg \delta \cdot c$, т. е. адсорбированное количество газа много более количества газа, заполняющего объем поля, соответствующий единице поверхности адсорбента ($1 \times \delta$ *см*^{3}), в отсутствии адсорбции, то

$$\alpha = \Delta \cdot e^{\frac{\varphi}{RT}} \cdot c. \qquad 104а$$

Установим связь между энергией адсорбции $\bar{u}$ (стр. 23) и потенциалом поля адсорбента φ, рассматриваемым как постоянная величина в объеме поля.

Согласно (83)

$$\left(\frac{\partial \ln c}{\partial T}\right)_\alpha = \frac{q_d}{RT^2}, \qquad 83$$

где q_d — диференциальная теплота адсорбции. По (43) *

$$q_d = u - \bar{u} - \alpha \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial \alpha}\right)_T.$$

В рассматриваемом случае $\left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial \alpha}\right)_T = 0$, так как $\bar{u}$ постоянна, что отвечает постоянному значению φ в объеме поля $\Delta \cdot S$

$$q_d = u - \bar{u}. \qquad 105$$

Из термического уравнения адсорбции (104а) имеем:

$$\ln c = \ln \alpha - \frac{\varphi}{RT}, \qquad 106$$

$$\left(\frac{\partial \ln c}{\partial T}\right)_\alpha = \frac{\varphi}{RT^2}. \qquad 107$$

Сравнивая (83) и (107), получаем:

$$\varphi = q_d. \qquad 108$$

или согласно (105):

$$\varphi = u - \bar{u}, \qquad 108а$$

т. е. в случае простейшей картины адсорбционного процесса потенциал поля адсорбента φ равен разности внутренней энергии газа и адсорбционной энергии.

Остановимся на анализе полученного термического уравнения адсорбции (104а). Так как $a = \alpha \cdot s$, где s — удельная поверхность единицы массы адсорбента, то

$$a = s \cdot \Delta\, e^{\frac{\varphi}{RT}} \cdot c \text{ молей/г}. \qquad 104б$$

При постоянной температуре $T = \text{const}$, согласно (104б) величина адсорбции прямо пропорциональна концентрации газа, таким образом изотермы представляют собой прямые, выходящие из начала координат. Выше (стр. 21) уже указывалось, что это в действительности имеет место для малых адсорбированных количеств газа (начало изотерм при низких температурах и изотермы при высоких температурах, см. рис. 1). Для больших адсорбированных количеств газа уравнение (104б), очевидно, неприменимо, что следует из предпосылок вывода, полагавших газ идеальным с исчезающе малым объемом молекул.

* И для идеального газа.

При постоянной концентрации газа уравнение (104б) переходит в уравнение изопикны:

$$a = ke^{\frac{\varphi}{RT}},$$

где

$$k = s \cdot \Delta \cdot c, \qquad 109$$

в котором температура входит в знаменатель показателя степени. Уравнение показывает, что возрастанию температуры по арифметической прогрессии отвечает уменьшение величины адсорбции по геометрической прогрессии. Легко убедиться, что температурная зависимость уравнения (109) оправдывается на опыте. Из (104б) имеем:

$$\frac{a}{c} = s \cdot \Delta e^{\frac{\varphi}{RT}}. \qquad 110$$

Геометрически отношение $\frac{a}{c}$ выражается тангенсом угла наклона начального (прямолинейного) участка изотермы, легко измеримого на опыте. Логарифмируя уравнение (110), получим:

$$\ln\frac{a}{c} = \frac{\varphi}{RT} + \ln s \cdot \Delta, \qquad 110a$$

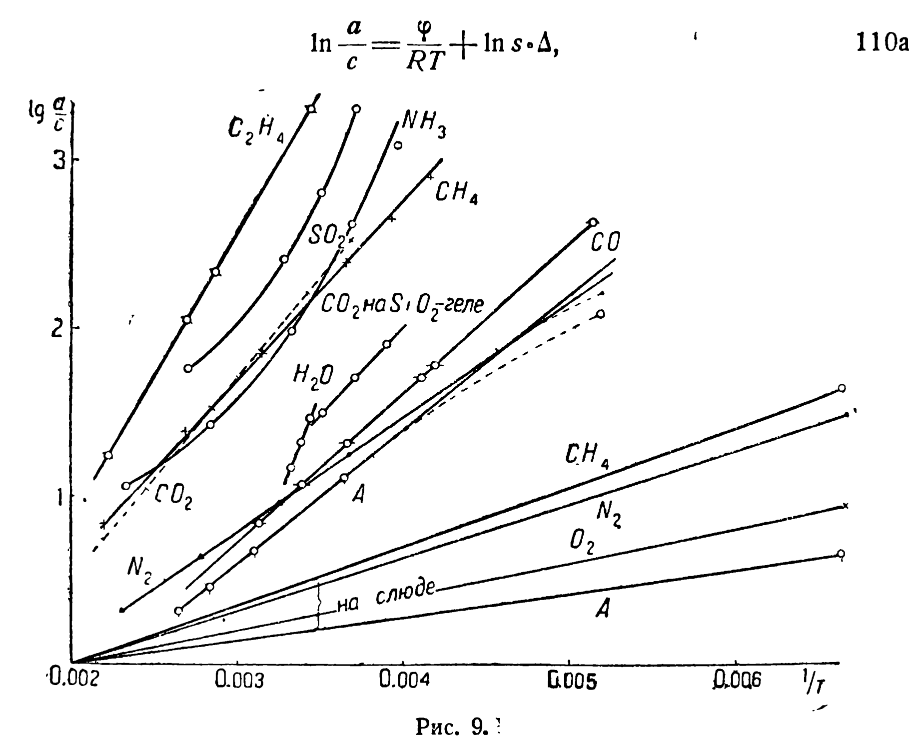


Рис. 9.

линейную зависимость между $\ln\frac{a}{c}$ и $\frac{1}{T}$. На рис. 9, заимствованном из работы Жакэ [29]), приведены результаты опытов адсорбции различных газов (паров).

Результаты опытов в удовлетворительной степени подтверждают температурную зависимость, выражающуюся термическим уравнением адсорбции (104). Отклонения от линейной зависимости наблюдаются для сорбции аммиака на угле и SO_2 на силикагеле. Как раз эти системы в наименьшей степени могут характеризовать чисто адсорбционный процесс: для SO_2 возможна капиллярная конденсация; опыты Самешимы показали, что поглощение NH_3 углем представляет собой сорбционный процесс, складывающийся из абсорбции и адсорбции. *

Угловой коэфициент прямых, изображенных на рис. 9, равен $\frac{\varphi}{R}$; определяя его на опыте, легко вычисляем средний потенциал поля адсорбента. Измеряя отрезки, отсекаемые на оси ординат, получим $\ln \Delta \cdot s$, откуда возможно вычислить объем поля адсорбента, соответствующий единице его массы. В табл. 6 приведены значения φ, вычисленные Жакэ для адсорбции различных газов и паров на угле, силикагеле и слюде по опытам ряда авторов **.

Таблица 6

Адсорбент	Газ	Критическая температура газа (по абс. шкале)	φ $\frac{\text{эргов}}{\text{молекулу}}$	φ $\frac{\text{кал}}{\text{моль}}$
Уголь	He	6	$0{,}425 \cdot 10^{-13}$	615
„	N_2	127	$2{,}23 \cdot 10^{-13}$	3230
„	Ar	153	$2{,}48 \cdot 10^{-13}$	3590
„	CO	137	$2{,}82 \cdot 10^{-13}$	4080
„	CH_4	191	$3{,}36 \cdot 10^{-13}$	4870
„	CO_2	304	$3{,}84 \cdot 10^{-13}$	5560
„	C_2H_4	283	$4{,}97 \cdot 10^{-13}$	7200
„	H_2O	647	$8{,}55 \cdot 10^{-13}$	12 400
Силикагель	CO_2	304	$3{,}32 \cdot 10^{-13}$	2420
„	SO_2	430	$3{,}80 \cdot 10^{-13}$	5500
Слюда	O_2	155	$0{,}68 \cdot 10^{-13}$	985
„	N_2	127	$1{,}03 \cdot 10^{-13}$	1495
„	Ar	153	$0{,}48 \cdot 10^{-13}$	695
„	CH_4	191	$1{,}11 \cdot 10^{-13}$	1610

Согласно табл. 6 потенциалы поля адсорбента для газов выражаются в тысячах калорий на моль. Факт адсорбции благородных газов, в особенности аргона, величина потенциала поля для которого заключается между потенциалами поля азота и окиси углерода, весьма знаменателен; он наглядно подчеркивает физическую природу явления, так как крайне затруднительно предполагать образование какого-либо химического соединения аргона с поверхностью угля. Значения потенциалов для CO_2, C_2H_4, H_2O и SO_2, крити-

* Sameschima, „Bull. chem. Soc. Japan", 5, 173 (1930); „Chem. Zentzalbl.", II, 1351 (1930).

** Опыты Homfray [48]) Адсорбция He, Ar, CO, CO_2, CH_4 и C_2H_4 на угле
Титова [49]) „ H_2, N_2 и NH_3 на угле
Gustaver [124]) „ перегретого пара воды на угле
Patrick [54]) „ CO_2, SO_2 на силикагеле
Langmuir [13]) „ Ar, N_2, O_2 и CH_4 на слюде

ческие температуры которых достаточно высоки, небезупречны, ибо возможна капиллярная конденсация газов (паров), не укладывающаяся в рассмотренную теоретическую схему.

Как уже указывалось, путем определения отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат $\left(\text{в диаграмме } \ln\frac{a}{c};\ \frac{1}{T}\right)$, возможно вычислить объем поля, в котором практически проявляется действие адсорбционных сил. Так при адсорбции азота на угле при

$$\frac{1}{T}=0 \quad \ln s\cdot\Delta=-1{,}4,$$

откуда

$$s\cdot\Delta=4\cdot 10^{-2}\ см^3/г.$$

Принимая в среднем объем пор угля около 0,5 $см^3/г$, получим отношение объема поля адсорбента к объему пор угля около $\frac{1}{10}$.

21. Улучшение простейшей картины адсорбционного процесса. В качестве дальнейшего уточнения картины адсорбционного процесса рядом авторов были сделаны попытки более приблизить основные предпосылки выводов к действительности. Оставляя газ идеальным, возможно было учитывать:

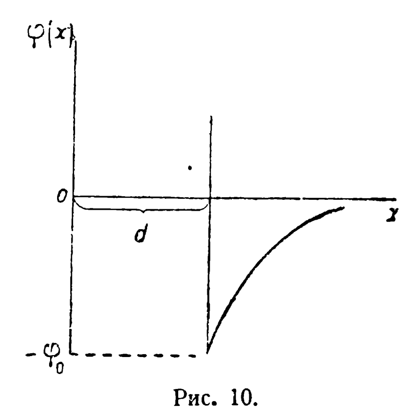


Рис. 10.

1. Изменение потенциала поля адсорбента с расстоянием от поверхности адсорбента.

2. Отталкивательные силы, действующие на малых расстояниях между поверхностью адсорбента и молекулами газов.

3. Объем, занимаемый молекулами в адсорбированном состоянии.

Первый пункт разрабатывался в работах Эйкена [9]), Ильина [23]), Жакэ [29]) и др. Авторы выражали изменение с расстоянием потенциала поля (потенциальной энергии) уравнением:

$$\varphi=-\frac{b}{x^{\alpha}}, \tag{111}$$

в котором b и α — положительные константы, не зависящие от температуры. На рис. 10 показана графически зависимость потенциала φ от расстояния x; сравнение с рис. 8 показывает более значительное приближение формы кривой к действительности.

Если d — минимальное расстояние, на которое молекула может приблизиться к поверхности адсорбента, то мы имеем:

Для $x<d$ $\varphi=\infty$, что физически соответствует невозможности приблизить молекулу на расстояние $x<d$.

Для $x>d$

φ определяется формулой (111).

Для $x = d$

$$\varphi = -\frac{b}{d^{\alpha}} = -\varphi_0. \qquad 112$$

По принципу Максвелла-Больцмана распределение молекул газа в поле (т. е. вблизи поверхности) адсорбента согласно (98а) выразится:

$$c_x = c \cdot e^{-\frac{\varphi}{RT}}, \qquad 113$$

где c — равновесная концентрация газа в сосуде на расстоянии, лежащем вне действия адсорбционных сил, c_x — концентрация газа на расстоянии x от поверхности. По определению (3) адсорбированное количество газа, находящееся в слое толщиною dx на расстоянии x от поверхности, выразится:

$$dA = c_x S dx - c S dx = S(c_x - c)\,dx, \qquad 114$$

откуда

$$A = S\int_d^{\infty}(c_x - c)\,dx = S \cdot c\int_d^{\infty}\left(e^{\frac{b}{RTx^{\alpha}}} - 1\right)dx. \qquad 115$$

Осуществляем замену переменных. Положим:

$$y = \frac{b}{RTx^{\alpha}}; \qquad 116;$$

при $x = d$

$$y = \frac{b}{RTd^{\alpha}} = y_0, \qquad 116а$$

$$\text{при } x = \infty, \quad y = 0,$$

$$A = \frac{cS}{\alpha}\sqrt[\alpha]{\frac{b}{RT}}\int_0^{y_0}(e^y - 1)\frac{dy}{y^{\frac{\alpha+1}{\alpha}}}.$$

Для практически важных случаев $\varphi_0 \gg RT$, и следовательно по (116а) $y_0 \gg 1$. Разлагаем функцию e^y в ряд

$$\left(e^y = 1 + y + \frac{y^2}{1 \cdot 2} + \dots\right)$$

и интегрируем, ограничиваясь двумя членами ряда *:

$$A = \frac{RSd}{\alpha\varphi_0 - f(\alpha)}\,T \cdot e^{\frac{\varphi_0}{RT}} \cdot c, \qquad 117$$

---

* Jaquet [29], стр. 14, дал приближенное вычисление интеграла для случаев, когда $\frac{b}{x^{\alpha}}$ сравнимо с RT.

где $f(a)$ — некоторая функция a, причем $a\varphi_0 \gg f(\alpha)$. Пренебрегая величиной (a), будем иметь, замечая, что $\frac{A}{S} = \alpha$:

$$\alpha = \frac{Rd}{a\varphi_0} T \cdot e^{\frac{\varphi_0}{RT}} \cdot c \quad M/см^2, \qquad 117а$$

или, отнеся величину адсорбции к единице массы адсорбента:

$$a = \frac{Rsd}{a\varphi_0} T \cdot e^{\frac{\varphi_0}{RT}} \cdot c \quad M/г, \qquad 117б$$

где s — удельная поверхность 1 $г$ адсорбента.

Переходя от концентрации газа к давлению, заменим согласно уравнению состояния c через p:

$$c = \frac{p}{RT},$$

$$a = \frac{sd}{a\varphi_0} \cdot e^{\frac{\varphi_0}{RT}} \cdot p. \qquad 117в$$

Уравнения (117) — (117в) выведены Эйкеном[19]) и представляют собой термическое уравнение адсорбции, выраженное в различных формах.

Б. В. Ильин [38]) исходит из выражения для потенциала (111), но распределение молекул вблизи поверхности адсорбента получает более простым путем, рассматривая равновесие молекул, заключающихся в элементарном слое Sdx и находящихся под действием силы притяжения, направленной к поверхности адсорбента, и сил газового давления, направленных от поверхности, так как сжатый вблизи поверхности адсорбента слой газа стремится равномерно распределиться в объеме. Условие равновесия: $FcSdx = Sdp$, где F — сила притяжения газа к поверхности, рассчитанная на 1 моль. Полагаем $F = \frac{b_1}{x^\beta}$ и, помещая начало координат на внешней границе адсорбированного газа, соответствующей $x = r_0$, будем иметь:

$$F = \frac{b_1}{(r_0 - x)^\beta}.$$

Подставляя выражение для F в условие равновесия и интегрируя в некотором приближении и применяя уравнение Клапейрона, найдем:

$$c_x = c \cdot e^{\frac{b_1}{RTr_0^\beta} \cdot x}. \qquad 118$$

Формула (118) отвечает выбранному расположению осей координат. Подставляя (118) в (114) и интегрируя, мы получим:

$$a = \frac{sr_0 \cdot RT}{U_0} \left(e^{\frac{U_0}{RT}} - 1\right) \cdot c, \qquad 119$$

где

$$\frac{b_1}{r_0^{\beta-1}} = \frac{b_1}{r_0^\beta} \cdot r_0 = F_0 r_0 = U_0$$

представляет собой работу силы F_0 на протяжении пути, равного толщине адсорбционного слоя.

Из полученного термического уравнения адсорбции (119) находим, после разложения показательной функции в ряд, $a = 0$ для $T = \infty$, в то время как формула

Эйкена (117б) дает $a = \infty$, что физически невозможно. Кроме того экспериментальные исследования зависимости величины адсорбции от температуры, выполненные П. А. Ребиндером, привели к результатам, более удовлетворяющим уравнению (119), чем (117б) *.

Необходимо отметить, что для средних температур уравнения Эйкена и Ильина дают значения для a практически совпадающие. В этом случае оказывается $e^{\frac{U_0}{RT}} \gg 1$, и уравнение (119) переходит в

$$a = \frac{sr_0RT}{U_0} e^{\frac{U_0}{RT}} \cdot c. \qquad 119a$$

Несколько остановимся на следствиях, вытекающих из термического уравнения адсорбции (117б), выведенного в предположении о непрерывном изменении потенциала вблизи поверхности адсорбента.

Уравнения изотермы вновь представляет собой прямые линии, выходящие из начала координат, однако наклон изотерм по отношению к оси концентраций по иному закону, чем для уравнения (104а), зависит от температуры. Согласно уравнению (117б)

$$\frac{a}{c} = \frac{Rsd}{a\varphi_0} T \cdot e^{\frac{\varphi_0}{RT}}, \qquad 120$$

или

$$\ln\frac{a}{c} = \ln\frac{sd}{a} + \frac{\varphi_0}{RT} - \ln\frac{\varphi_0}{RT}. \qquad 120a$$

Так как $\varphi_0 \gg RT$, то $\ln\frac{\varphi_0}{RT} < \frac{\varphi_0}{RT}$, и этот член имеет характер поправки в (110а).

Уравнение (120а) уже не отвечает строго линейной зависимости $\ln\frac{a}{c}$ от $\frac{1}{T}$, но дает кривую вогнутую по отношению к оси $\frac{1}{T}$; ее наклон ξ $\left(\text{тангенс угла, составляемый касательной кривой и осью } \frac{1}{T}\right)$ изменяется от температуры:

$$\xi = \frac{d\ln\frac{a}{c}}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{\varphi_0}{R} - T. \qquad 121$$

Однако изменение наклона кривой не слишком велико, ибо $\frac{\varphi_0}{R} \gg T$. Заметим, что в рассматриваемом приближенном решении (104а) (ср. с 104) ξ не зависит от a, т. е. от степени спадания потенциала при увеличении расстояния от поверхности адсорбента **. Если ξ возможно измерить на опыте, то по (121) легко вычислить φ_0.

---

* Z. phys. Ch., III, 447 (1924).

** Jaquet [29]), стр. 17.

Легко получить выражение для адсорбционной энергии $\bar{u}$ *.

Согласно (83):

$$\left(\frac{\partial \ln c}{\partial T}\right)_a = \frac{q_d}{RT^2}. \qquad 83$$

Из (120а) имеем:

$$\ln c = \ln a - \ln \frac{sd}{\alpha} - \frac{\varphi_0}{RT} + \ln \frac{\varphi_0}{RT},$$

откуда

$$\left(\frac{\partial \ln c}{\partial T}\right)_a = \frac{\varphi_0}{RT^2} - \frac{1}{T}. \qquad 122$$

Сравнивая (122) и (83), получаем:

$$q_d = \varphi_0 - RT, \qquad 123$$

и согласно (105):

$$u - \bar{u} = q_d = \varphi_0 - RT, \qquad 123a$$

т. е. разность энергии $u - \bar{u}$ находится в линейной зависимости от температуры.

Учет отталкивательных сил, проявляющихся между молекулами газа и адсорбента на весьма близких расстояниях, произведен Эйкеном [19]), применявшим выражение для потенциала в виде:

$$\varphi_1 = \frac{b}{x^\alpha} + \frac{b'}{x^\nu}, \qquad 124$$

в котором b, b', α и ν суть константы, причем $\nu > \alpha$. На относительно больших расстояниях первый член в выражении (124) преобладает, что соответствует $\varphi_1 < 0$, т. е. силам притяжения, напротив для очень малых расстояний $\frac{1}{x^\nu} \gg \frac{1}{x^\alpha}$ и $\varphi_1 > 0$, что отвечает отталкивательным силам. На расстоянии x_0 от поверхности адсорбента притягательная сила сменяется на отталкивательную. Для этого расстояния сила

$$F = -\frac{\partial \varphi_1}{\partial x}$$

равна нулю.

Согласно (124)

$$\left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial x}\right)_{x = x_0} = \frac{\alpha b}{x_0^{\alpha+1}} - \frac{\nu b'}{x_0^{\nu+1}} = 0,$$

откуда

$$b' = \frac{\alpha}{\nu} \frac{b}{x_0^{\alpha-\nu}},$$

т. е. константа b' выражается через величины трех остальных констант и расстояние x_0

$$\varphi_1 = b\left(\frac{1}{x^\alpha} - \frac{\alpha}{\nu\, x_0^{\alpha-\nu}} \cdot \frac{1}{x^\nu}\right). \qquad 125$$

Вводя φ_1 вместо φ в (113) и произведя описанные выше вычисления, найдем термическое уравнение адсорбции:

$$a = \frac{Rsx_0}{\alpha\varphi - f(\alpha,\nu)}\, T \cdot e^{\frac{\varphi}{RT}} \cdot c, \qquad 126$$

в котором

$$\varphi = \frac{b}{x_0^\alpha}\left(1 - \frac{\alpha}{\nu}\right) \qquad 126a$$

и $f(\alpha, \nu)$ — некоторая функция от α и ν.

Учет отталкивательных сил не приводит к существенным изменениям разобранных выше следствий из термического уравнения адсорбции, не принимающего во внимание отталкивательных сил, но дает более правильные результаты для теплот адсорбции.

---

* Hückel [36]), стр. 75.

Во всех изложенных вычислениях мы принимали объем молекул исчезающе малым, что приводило к беспредельному увеличению величины адсорбции при достаточном возрастании концентрации газа в объеме сосуда [см. (104), (117), (119) и (126)]. В действительности молекулы газа обладают некоторым конечным объемом, в связи с чем в объеме поля адсорбента сможет поместиться лишь ограниченное число молекул, которое и определит предельную величину адсорбции.

Воспользуемся вновь простейшей картиной адсорбционного процесса, рассматривая прерывное изменение потенциала поля адсорбента с расстоянием от поверхности.

Для
$$\begin{array}{ll} x<d, & \varphi=+\infty \\ d<x<\delta & \varphi=-\varphi=\text{const} \\ x>\delta & \varphi=0. \end{array}$$

Как и ранее, предполагаем плоскую поверхность адсорбента, а d — минимальное расстояние, на которое может приблизиться центр молекулы к поверхности адсорбента; газ рассматриваем как идеальный. Если поверхность адсорбента граничит с объемом V газа и N — общее число молей газа в системе, то при равновесии

$$N=N_A+N_C,$$

где N_A — число адсорбированных молей, находящихся в объеме поля $S.\Delta$, где $\Delta=\delta-d$ и N_C — число свободных молей газа в объеме $V-\Delta.S$. Так как $V\gg\Delta\cdot S$, то мы с весьма большим приближением будем считать в дальнейшем:

$$V-\Delta\cdot S\approx V.$$

При состоянии (динамического) адсорбционного равновесия любая молекула газа, находящаяся в системе, имеет некоторую вероятность w_C пребывания в объеме V, где потенциал равен нулю, и вероятность w_A нахождения в объеме поля адсорбента, в котором молекула обладает потенциальной энергией $-\varphi$ (из расчета на 1 моль газа). Однако вероятность w_A будет менее вероятности w_A, вычисляемой без учета объема молекул, так как в нашем случае в сравнении с объемом V будет находиться не объем поля ΔS, а лишь свободная часть этого объема, не занятая адсорбированными молекулами:

$$\Delta S-\beta N_A,$$

где β — объем, занимаемый 1 молем газа в адсорбированном состоянии. Итак, залетая в объем V *, рассматриваемая молекула газа обладает в нем нулевой потенциальной энергией, напротив, попадая в свободный объем поля адсорбента, молекула приобретает энергию $-\varphi$. Если весь объем поля $\Delta\cdot S$ заполнен молекулами, то вероятность $w_A=0$.

По принципу Максвелла-Больцмана

$$\frac{w_A}{w_C}=\frac{[S.\Delta-\beta N_A]\,e^{\frac{\varphi}{RT}}}{Ve^{\frac{0}{RT}}}\ ^{**}. \qquad (127)$$

* В объеме газа концентрация весьма мала по сравнению с его концентрацией в адсорбированном слое. Поэтому объем молекул газа, заключающихся в объеме V,— исчезающе малая величина по сравнению с самим объемом V.

** См. Hückel [36], стр. 179. Очевидно, что при учете объема молекул формула (98), справедливая для идеального газа, не может быть применена непосредственно.

Так как вероятности w_A и w_C одинаковы для всех молекул газа, то

$$N_A = w_A \cdot N, \quad N_C = w_C \cdot N,$$

откуда

$$\frac{N_A}{N_C} = \frac{w_A}{w_C}. \qquad 128$$

Мы имели согласно (102):

$$\frac{\frac{N_A}{\Delta S}}{\frac{N_C}{V}} = e^{\frac{\varphi}{RT}}.$$

С другой стороны, (127) и (128) дают:

$$\frac{\frac{N_A}{\Delta S - \beta N_A}}{\frac{N_C}{V}} = e^{\frac{\varphi}{RT}},$$

т. е. в последнее выражение вместо полного объема поля $\Delta \cdot S$ входит объем свободного пространства поля, не занятый адсорбированными молекулами $[\Delta \cdot S - \beta N_A]$.

Подставляя (128) в (127) и заменяя

$$\alpha = \frac{N_A}{S}, \quad c = \frac{N_C}{V},$$

находим:

$$\alpha = (\Delta - \beta\alpha)\, e^{\frac{\varphi}{RT}} \cdot c,$$

или

$$\alpha = \frac{\Delta e^{\frac{\varphi}{RT}} \cdot c}{1 + \beta e^{\frac{\varphi}{RT}} \cdot c}. \qquad 129$$

Уравнение (129) представляет собой термическое уравнение адсорбции.

Для малых концентраций c:

$$1 \gg \beta e^{\frac{\varphi}{RT}} \cdot c,$$

и уравнение (129) переходит в (104а). Относя величину адсорбции к единице массы адсорбента, имеем:

$$a = \alpha \cdot s \qquad 7$$

$$a = \frac{s \cdot \Delta \cdot e^{\frac{\varphi}{RT}} \cdot c}{1 + \beta e^{\frac{\varphi}{RT}} \cdot c}. \qquad 129а$$

При $T = \text{const}$ уравнение (129а) переходит в уравнение изотермы. Обозначаем константы уравнения изотермы буквами k и l

$$l = \beta e^{\frac{\varphi}{RT}}, \quad k = \frac{S\Delta}{\beta}. \qquad 130$$

Так как β есть объем, занимаемый одним молем газа в адсорбированном состоянии, и $S \cdot \Delta$ — объем поля адсорбента для единицы его массы, то k есть максимальное число молей газа, адсорбируемое единицей массы адсорбента (предел адсорбции). Если φ не зависит от температуры, то предел адсорбции ($a_{max} = k$) будет одинаков для различных температур. Константа изотермы l зависит от величины потенциала φ и меняется с температурой.

Уравнение изотермы:

$$a = \frac{klc}{1 + lc}, \qquad 131$$

представляет собой кривую выпуклую по отношению к оси концентраций, стремящуюся при увеличении c к предельной величине адсорбции.

Из (131):

$$a = \frac{kl}{\frac{1}{c} + l}.$$

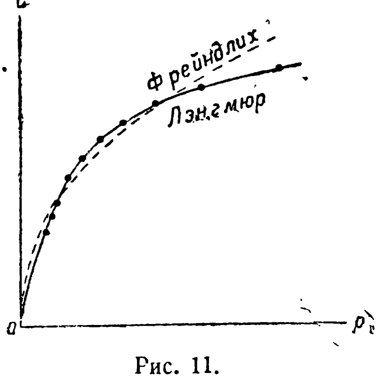


Рис. 11.

Практически для достаточно больших c мы имеем $l \gg \frac{1}{c}$ и $a = a_{max} = k$. Форма изотермы представлена на рис. 11 (сплошная кривая). Мы в дальнейшем обсудим экспериментальную проверку выведенных уравнений.

***22. Теоретическое вычисление теплот адсорбции.** 1. Для простейшей картины адсорбционного процесса, характеризующейся постоянной величиной потенциала φ в слое толщиной $\Delta = \delta - d$ у поверхности адсорбента.

По определению, потенциал φ представляет собой энергию, выделяющуюся при переносе 1 моля газа из объема газа на поверхность адсорбента (в объем поля $\Delta \cdot S$). При адсорбции A молей газа, не сопровождающейся совершением внешней работы, выделение энергии системой газ-адсорбент будет равно $Q = A \cdot \varphi$, если после процесса температура системы приведена к первоначальной.

Тепловой эффект, отнесенный к единице массы адсорбента, выразится:

$$\frac{Q}{m} = a \cdot \varphi.$$

Согласно (108а) $\varphi = u - \overline{u}$, поэтому

$$\frac{Q}{m} = a(u - \overline{u}),$$

что по (38) представляет собой интегральную теплоту адсорбции.

Итак для простейшей картины адсорбционного процесса интегральная теплота адсорбции q выражается:

$$q = a(u - \overline{u}) = a \cdot \varphi, \qquad 132$$

и следовательно может быть легко подсчитана, если известен средний потенциал поля адсорбента.

2. Для случая непрерывного изменения потенциала поля в зависимости от расстояния от поверхности адсорбента Эйкен вычислил тепловой эффект адсорбционного процесса.

Выражая зависимость потенциала от расстояния формулой (111), мы легко вычислим выделение энергии, отвечающее изотермическому переносу количества газа, заключающегося в элементарном слое $S \cdot dx$ (см. 114) на расстоянии x от поверхности адсорбента *.

$$dQ = S\varphi(c_x - c)\,dx.$$

Согласно (113)

$$dQ = c \cdot S \int_d^{\infty} \frac{b}{x^{\alpha}} \left(e^{\frac{b}{RTx^{\alpha}}} - 1\right) dx.$$

Вводя новую переменную y (116), получаем в результате приближенного вычисления:

$$Q = \frac{cS}{\alpha} RT \sqrt[\alpha]{\frac{b}{RT}} \int_0^y (e^y - 1) \frac{dy}{y^{\frac{1}{\alpha}}} = \frac{cS}{\alpha} RT \cdot d \cdot e^{\frac{\varphi_0}{RT}}. \qquad 133$$

Интегральная теплота адсорбции для единицы массы адсорбента выразится:

$$q = \frac{Q}{m} = \frac{cs}{a} RT \cdot d \cdot e^{\frac{\varphi_0}{RT}}, \qquad 134$$

т. е. q линейно зависит от c. Для диференциальной теплоты адсорбции по (40) имеем:

$$q_d = \left(\frac{\partial q}{\partial a}\right)_T = \left(\frac{\partial q}{\partial c}\right)_T \left(\frac{\partial c}{\partial a}\right)_T. \qquad 135$$

Согласно (134)

$$\left(\frac{\partial q}{\partial c}\right)_T = \frac{s}{a} RT d e^{\frac{\varphi_0}{RT}}. \qquad 136$$

Согласно (117б)

$$\left(\frac{\partial c}{\partial a}\right)_T = \frac{a\varphi_0}{RsdT} e^{-\frac{\varphi_0}{RT}}. \qquad 136a$$

Подставляя (136) и (136а) в уравнение (135) получим:

$$q_d = \left(\frac{\partial q}{\partial a}\right)_T = \varphi_0, \qquad 137$$

т. е. диференциальная теплота адсорбции не зависит от температуры. При более строгом интегрировании (133) будем иметь:

$$q_d = \varphi_0 - RT \frac{f(a)}{a}. \qquad 137a$$

Здесь q_d является линейной функцией температуры.

* Предполагая, что процесс осуществляется без совершения системой внешней работы.

23. О толщине адсорбированных слоев газа. В качестве одной из предпосылок рассмотренных теоретических выводов было допущение о конечных границах поля адсорбента. В простейшей схеме адсорбционного процесса мы вводили расстояние от поверхности адсорбента δ, далее которого молекулы практически не испытывают сил притяжения со стороны поверхности, или, точнее, не могут быть ими удержаны [см. (104а), (129а)]. Принимая непрерывное изменение потенциала вблизи поверхности адсорбента, мы предполагали быстрое убывание его величины по мере увеличения расстояния от поверхности, что также приводило к некоторой определенной толщине адсорбированного слоя газа, которая однако не являлась постоянной, но изменялась от температуры [см. (113) и (115)].

Толщина адсорбированного слоя газа Δ входит в термическое уравнение адсорбции (104б), в первом приближении количественно характеризующее адсорбционный процесс. Однако для пористых адсорбентов с неизвестной удельной поверхностью s возможно определить из опыта только произведение $s \cdot \Delta$ (стр. 52), знание которого не дает возможности оценить порядок величины Δ. Лэнгмюр [13]) впервые исследовал адсорбцию газов на адсорбентах с известной величиной поверхности (слюда, стекло) и доказал, что найденная на опыте зависимость величины адсорбции газа от его концентрации при постоянной температуре весьма удовлетворительно выражается уравнением (131).

Предел адсорбции a_{max} не был достигнут на опыте, но мог быть легко вычислен, так как константа k уравнения (131) равна предельной величине адсорбции.

Если максимальная величина адсорбции на единице поверхности адсорбента известна, то не представляет никакого труда путем весьма элементарного подсчета, оценить толщину адсорбированного слоя газа.

По опытам Лэнгмюра [13]) для адсорбции азота на слюде при $T° = 90°$ предел адсорбции $a_{max} = 2{,}31 \cdot 10^{-10} \frac{M}{см^2}$ или $a_{max} = 2{,}31 \cdot 10^{-10} \cdot 6{,}06 \cdot 10^{23} = 1{,}4 \cdot 10^{14} \frac{молекул}{см^2}$. Граммолекула жидкого азота содержит $6{,}06 \cdot 10^{23}$ молекул и имеет объем около 35 $см^3$. Если предположить, что в адсорбированном состоянии минимальные расстояния между молекулами могут быть не менее, чем в жидкости (что весьма правдоподобно, ибо жидкости весьма трудно сжимаемы), то частное объема моля жидкости на число Авогадро даст нам минимальное значение объема, приходящегося на одну молекулу в адсорбированном слое.

Итак $\frac{35}{6{,}06 \cdot 10^{23}} = 5{,}8 \cdot 10^{-23}$ $см^3$ — верхняя граница объема одной молекулы. Рассматривая в первом приближении молекулу как кубик с ребром l ($l^3 = 5{,}8 \cdot 10^{-23}$), найдем площадь, занимаемую молекулой на поверхности адсорбента:

$$l^2 = 0{,}15 \cdot 10^{-14} \; см^2.$$

Наибольшее число молекул, помещающееся на 1 $см^2$ поверхности слюды, равно $1{,}4 \cdot 10^{14}$ молекул, и занимаемая ими площадь выразится:

$$1{,}4 \cdot 10^{14} \times 1{,}5 \cdot 10^{-15} = 0{,}21 \; см^2.$$

Таким образом адсорбированные молекулы покрывают только 21 % поверхности адсорбента (слюды), причем это число несколько преувеличено, так как в действительности молекулы не сплошь заполняют жидкость, и при вычислении объема молекулы азота мы не учитывали промежутков между молекулами в жидком азоте.

В табл. 7 приведены доли поверхности слюды, покрываемые молекулами при максимальной величине адсорбции (Лэнгмюр). Для сравнения в таблице приведены критические температуры газов и энергии адсорбции (средние потенциалы поля) (см. табл. 6).

Таблица 7

Газ	Доля покрытой поверхности		Критическая температура по абс. шкале	Энергия адсорбции $\varphi \frac{кал}{моль}$
	$T=90°$	$T=155°$		
O_2	0,11	0,03	155	985
Ar	0,17	0,06	153	695
CO	0,38	0,13	137	—
N_2	0,22—0,26	0,08	127	1 490
CH_4	0,68—0,86	0,17	191	1 610
CO_2	—	0,41—0,47	304	—

Результаты вычислений Лэнгмюра * подтверждают предположение о весьма быстром спадании абсолютной величины потенциала поля вблизи поверхности адсорбента; адсорбированный слой молекул имеет толщину всего лишь в одну молекулу газа (мономолекулярный слой). Для температуры опыта, превышающей критическую температуру газа, адсорбированные молекулы покрывают всего несколько процентов (3 — 13 %) поверхности слюды, при более низких температурах (ниже критических) величина покрытия значительно возрастает, достигая для некоторых газов 47 — 86 % (CO_2, CH_4).

Описанные опыты характеризуют расположение адсорбированных молекул газов на поверхности слюды, где энергия адсорбции составляет 700 —1 600 *кал/моль*. Энергия адсорбции тех же газов на угле составляет 3 200 — 5 000 *кал/моль*, т. е. в среднем более в 3,5 раза. Согласно термическому уравнению адсорбции (104а) увеличение потенциала поля адсорбента при прочих постоянных условиях приводит к значительному возрастанию адсорбции, что должно вызвать более полное покрытие адсорбированными молекулами поверхности угля.

Поэтому при низких температурах, в особенности при температуре газа (пара) ниже критической, возможно ожидать на угле образования адсорбированных слоев толщиной более чем в одну молекулу (полимолекулярные слои). Этот вопрос мы более подробно обсудим в главе о сорбции паров.

Итак опыты Лэнгмюра установили, что при адсорбции газов при низких температурах доля покрытой молекулами поверхности адсорбента составляет всего несколько процентов всей поверхности и весьма сильно уменьшается при повышении температуры. Так для адсорбции азота на слюде при $T=90°$ по абсолютной шкале доля покрытой поверхности в среднем равна 0,24, а при $T=155°$ уже составляет только 0,08. При обычных температурах $T=270-300°$ это число вероятно весьма мало. Однако эти экспериментальные факты оставляют открытым вопрос о причинах столь малого покрытия поверхности.

* В табл. 7 для некоторых газов приведены два значения доли поверхности, покрытой адсорбированными молекулами; они соответствуют различным сериям опытов.

Тэйлор и его сотрудники исследовали энергию адсорбции газов на поверхностях металлов при различных температурах и концентрациях газа. Согласно их опытам диференциальная теплота адсорбции зависит от концентрации газа и особенно велика для первых порций адсорбированного газа. По мере увеличения величины адсорбции диференциальная теплота резко убывает (рис. 12).

Этот факт непонятен с точки зрения изложенных соображений Лэнгмюра, так как до полного завершения образования мономолекулярного слоя диференциальная теплота адсорбции, характеризующая энергию связи адсорбированных молекул с металлом, не должна зависеть от количества адсорбированного газа. Если бы слой газа не был мономолекулярен (что не соответствует опыту), то зависимость диференциальной теплоты адсорбции от количества адсорбированного газа была бы вполне понятна, так как потенциал поля адсорбента убывает по мере удаления от поверхности, и образование второго и следующих слоев происходило бы с меньшим выделением энергии.

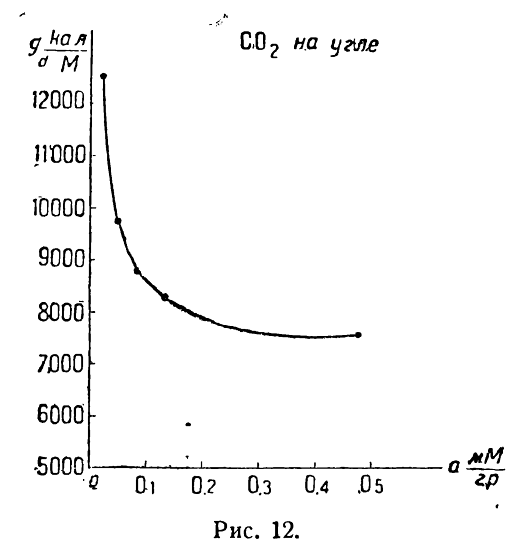


Рис. 12.

Поэтому приходится предполагать неоднородность различных участков поверхности адсорбента. По Тэйлору, поверхность металла, как бы она ни была полирована, не представляет собой в молекулярном смысле гладкой поверхности, а имеет шероховатости молекулярных размеров. Атомы металла, находящиеся на вершинах молекулярных возвышенностей, менее всего связаны с другими атомами металла и поэтому стремятся насытить свое сродство путем адсорбции молекул газа, т. е. являются наиболее активными в отношении адсорбции. Атомы, расположенные на ребрах граней кристалликов металла, несколько менее активны, а атомы, образующие элементы плоской поверхности или лежащие во впадинах, в смысле адсорбции практически не активны.

Назовем эти энергетически неоднородные участки поверхности, характеризующиеся повышенными значениями потенциалов, особыми местами поверхности. Следовательно поверхность адсорбента неравноценна в отношении адсорбции, и молекулы адсорбированного газа связываются лишь отдельными участками поверхности — ее особыми местами. Максимальная величина адсорбции характеризуется числом особых мест единицы поверхности, принимающих при данной температуре участие в связывании (адсорбции) молекул газа.

Таким образом поверхность адсорбента энергетически неоднородна, и различные особые места поверхности обладают разными потенциалами *.

---

* Как и ранее, потенциал особого места мы определим как работу, затрачиваемую на перенос молекулы из бесконечности на особое место поверхности. Обычно эту работу рассчитывают на 1 моль газа.

Обычно особые места поверхности подразделяют на сорта, каждый сорт особых мест характеризуется определенной величиной потенциала.

Лэнгмюр отождествляет силы, связывающие адсорбированные молекулы газа и особые места поверхности, с силами, обусловливающими образование комплексных соединений, с так называемыми силами побочных валентностей. По Лэнгмюру адсорбционные силы скорее имеют химическую природу, чем физическую, если под физическими силами мы будем понимать силы, действующие между молекулами газа и учитываемые в уравнении состояния газа ван-дер-Ваальса. Эти соображения вполне подтверждаются большими значениями диференциальных теплот адсорбции первых порций газа, происходящей на наиболее активных особых местах. Так для кислорода на угле эта теплота равна 50 000 *кал/моль*, а для окиси углерода на меди 32 000 *кал/моль*, т. е. приближается к энергии, выделяющейся при сильно экзотермических реакциях.

24. Изотерма адсорбции Лэнгмюра. Рассмотрим с точки зрения представлений Лэнгмюра простейшую картину адсорбционного процесса. Вообразим адсорбент с поверхностью S с одним сортом особых мест, граничащий с газом с концентрацией c. Пусть Z^* — число особых мест на поверхности адсорбента S и $\mathfrak{z}^* = \frac{Z^*}{S}$ — число мест на единице его поверхности. Будем полагать, что каждое особое место поверхности может удерживать только одну молекулу. По Лэнгмюру всякая молекула газа, попадающая на свободное особое место поверхности, удерживается поверхностью, т. е. адсорбируется; всякая молекула, связанная с поверхностью (т. е. с особым местом), может его покинуть, т. е. испариться. Последнее произойдет в том случае, когда кинетическая энергия молекулы превысит энергию ее связи с поверхностью *. Адсорбционное равновесие представляет собой динамическое равновесие, при котором за каждую единицу времени число молекул, покидающих поверхность, т. е. испаряющихся, равно числу молекул, связываемых поверхностью („конденсирующихся“ на поверхности).

Согласно кинетической теории газов число молей газов, составляющее число молекул, ежесекундно ударяющихся о единицу поверхности в газе с концентрацией c, равно:

$$\mu = \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} \cdot c \quad \frac{M}{см^2}, \qquad 138$$

где $\pi = 3{,}14$ и M — молекулярный вес газа.

Если на единице поверхности занято число $\mathfrak{a}^*$ особых мест, то это отвечает адсорбции $\mathfrak{a}$ молей газа:

$$\mathfrak{a} = \frac{\mathfrak{a}^*}{N},$$

где N — число Авогадро, равное $6{,}06 \cdot 10^{23}$.

---

* По закону Максвелла распределения скоростей молекул газа скорость отдельных молекул газа может колебаться в широких пределах; благодаря непрерывному обмену энергии при столкновениях молекул каждая молекула газа в различные моменты времени имеет разную скорость. Эти соображения применимы также к молекулам, находящимся в абсорбированном состоянии.

Максимальная величина адсорбции отвечает полному замещению молекулами всех особых мест поверхности. Очевидно она равна:

$$\mathfrak{z}=\frac{\mathfrak{z}^*}{N}.$$

Число молей газа, удерживаемых поверхностью в процессе динамического равновесия за время dt будет пропорционально числу молекул газа, попадающих на поверхность, и числу свободных особых мест и очевидно выразится:

$$\alpha\left(\frac{\mathfrak{z}-\mathfrak{a}}{\mathfrak{z}}\right)\mu\cdot dt,$$

где $\frac{\mathfrak{z}-\mathfrak{a}}{\mathfrak{z}}$ — доля свободных особых мест поверхности. С другой стороны, число молекул, покидающих поверхность за время dt, будет пропорционально доле занятых мест поверхности, т. е. адсорбированному числу молекул

$$\beta\frac{\mathfrak{a}}{\mathfrak{z}}dt.$$

При состоянии равновесия, характеризующемся постоянством величины адсорбции (при неизменных c и T):

$$\alpha\left(\frac{\mathfrak{z}-\mathfrak{a}}{\mathfrak{z}}\right)\mu\,dt=\beta\frac{\mathfrak{a}}{\mathfrak{z}}dt,$$

откуда по подстановке значения μ:

$$\mathfrak{a}=\frac{\mathfrak{z}\frac{\alpha}{\beta}\sqrt{\frac{RT}{2\pi M}}\cdot c}{1+\frac{\alpha}{\beta}\sqrt{\frac{RT}{2\pi M}}\cdot c}. \qquad 139$$

В полученном уравнении α и β суть константы при постоянной температуре. Уравнение (139) представляет собой уравнение изотермы адсорбции, так как в нем зависимость величины адсорбции от температуры не выражена в явном виде (α и β зависят от температуры).

Обозначая

$$\frac{\alpha}{\beta}\sqrt{\frac{RT}{2\pi M}}=l,$$

будем иметь:

$$\mathfrak{a}=\frac{\mathfrak{z}lc}{1+lc}, \qquad 139a$$

уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра [13]). Мы уже имели случай обсудить свойства этого уравнения [см. (131)]. Как и ранее, константа $\mathfrak{z}$ равна максимальной величине адсорбции и согласно выводу мыслится независимой от температуры. Константа l зависит от природы особых мест и молекул

газа; она пропорциональна средней длительности пребывания молекулы в адсорбированном состоянии γ на свободной поверхности адсорбента *.

Табл. 8 содержит результаты вычислений согласно данным опыта (Лэнгмюр [13]).

Таблица 8

Газ	$T=90^\circ$		$T=155^\circ$	
	$\mathfrak{z}\ \frac{M}{см^2}$	γ секунд	$\mathfrak{z}\ \frac{M}{см^2}$	γ секунд
O_2	$1{,}45\cdot10^{-10}$	$1{,}41\cdot10^{-5}$	$0{,}35\cdot10^{-10}$	$0{,}24\cdot10^{-5}$
A_r	$2{,}16\cdot10^{-10}$	$1{,}90\cdot10^{-5}$	$0{,}81\cdot10^{-10}$	$0{,}35\cdot10^{-5}$
N_2	$2{,}34\cdot10^{-10}$	$2{,}27\cdot10^{-5}$	$0{,}86\cdot10^{-10}$	$0{,}22\cdot10^{-5}$
CO	$4{,}16\cdot10^{-10}$	$30{,}8\ \cdot10^{-5}$	$1{,}45\cdot10^{-10}$	$0{,}15\cdot10^{-5}$
CH_4	$7{,}03\cdot10^{-10}$	$6{,}48\cdot10^{-5}$	$1{,}80\cdot10^{-10}$	$0{,}18\cdot10^{-5}$
CO_2	—	—	$4{,}69\cdot10^{-10}$	$6{,}27\cdot10^{-5}$

Согласно табл. 8 предел адсорбции $\mathfrak{z}$ не является постоянным для одного и того же газа при различных температурах, кроме того различен для разных газов, несмотря на то, что уравнение изотермы (139а) хорошо оправдывается на опыте. Полученные результаты нельзя считать неожиданными, ибо представление об одном сорте особых мест на поверхности адсорбента является слишком грубым приближением. При понижении температуры адсорбция несомненно происходит и на особых местах с меньшими значениями потенциалов, так как кинетическая энергия теплового движения молекулы понижена и она может быть удержана особыми местами, не принимавшими участия в адсорбции при более высокой температуре. Точно так же потенциал особого места зависит не только от „сорта места“, но и от природы молекулы, и поэтому особые места, удерживающие при определенных условиях молекулы одного газа, будут неспособны адсорбировать молекулы другого. В дальнейшем мы распространим уравнение (139а) на более общий случай адсорбента, имеющего особые места различного сорта (§ 26).

***25. Адсорбция смеси газов.** Будем вновь исходить из простейшей предпосылки Лэнгмюра об адсорбенте с особыми местами только одного сорта, но воспользуемся более общим молекулярно-статистическим выводом, развитым Гюккелем **, приводящим не к уравнению изотермы, а к термическому уравнению адсорбции смеси газов. Как и ранее, обозначим через $\mathfrak{z}^*=\frac{Z^*}{S}$ число особых мест на единице поверхности адсорбента; каждое место может удерживать только одну молекулу газа.

Обозначим через $-\varphi_1^*$ потенциал *** для молекулы первого газа вблизи особого места поверхности. Границы поля особого места будем считать конечными и заключающимися в объеме v_1^*, содержащем особое место. Вне

* Т. е. когда $\alpha=1$ и все молекулы, ударяющиеся о поверхность адсорбируются. См. вывод у Гюккеля [36], стр. 169.

** Hückel [36], стр. 218.

*** Отнесенный к одной молекуле.

объема v_1^* молекула первого газа имеет потенциальную энергию, равную нулю, а внутри объема v_1^* — постоянное значение — φ_1^*. Для молекулы второго газа будем иметь аналогично потенциал — φ_2^* в объеме v_2^*, заключающем особое место. Потенциалы (потенциальная энергия) — φ_1^* и — φ_2^* отнесены к одной молекуле газа. Потенциалы для 1 моля газа выразятся:

$$\varphi_1 = \varphi_1^* \cdot N, \quad \varphi_2 = \varphi_2^* \cdot N, \qquad 140$$

где N — число Авогадро. Мы обозначили через $\mathfrak{z}^*$ число особых мест на единице поверхности адсорбента. Предельной величине адсорбции очевидно будет отвечать полное замещение молекулами обоих газов всех особых мест. Поэтому максимальная величина адсорбции может составлять:

$$\mathfrak{z} = \frac{\mathfrak{z}^*}{N} \frac{M}{см^2}. \qquad 140а$$

Если в системе смесь газов-адсорбент всего содержится N'^* молекул первого газа и N''^* молекул второго, то при состоянии равновесия:

$$N'^* = N_A'^* + N_C'^*,$$
$$N''^* = N_A''^* + N_C''^*,$$

где $N_A'^*$ и $N_A''^*$ — число адсорбированных молекул первого и второго газа и $N_C'^*$ и $N_C''^*$ — число свободных. Таким образом мы имеем два условия равновесия, которые однако зависимы друг от друга, так как увеличение числа особых мест поверхности, занятых одним газом, смещает адсорбционное равновесие для другого.

Отношение вероятностей пребывания любой молекулы первого газа в адсорбированном и свободном состояниях по принципу Максвелла-Больцмана выразится:

$$\frac{w_A'}{w_C'} = \frac{[Z^* - (N_A'^* + N_A''^*)]\, v_1^*\, e^{\frac{\varphi_1^*}{kT}}}{V}^*, \qquad 141$$

где $Z^* - (N_A'^* + N_A''^*)$ — число незанятых мест на поверхности и $[Z^* - (N_A'^* + N_A''^*)]\, v_1^*$ — объем поля свободных особых мест, в котором молекула первого газа обладает потенциальной энергией — φ_1^*.

В выражении (141) через k обозначена газовая постоянная, отнесенная к одной молекуле:

$$k = \frac{R}{N}.$$

Аналогично получим для второго газа:

$$\frac{w_A''}{w_C''} = \frac{[Z^* - (N_A'^* + N_A''^*)]\, v_2^*\, e^{\frac{\varphi_2^*}{kT}}}{V}. \qquad 141а$$

---

* См. примечание на стр. 57.

Вероятности w'_A и w'_C одинаковы для любой молекулы первого газа, соответственно w''_A и w''_C — для любой молекулы второго газа; поэтому

$$\frac{w'_A}{w'_C} = \frac{N'^*_A}{N'^*_C}, \quad \frac{w''_A}{w''_C} = \frac{N''^*_A}{N''^*_C}. \qquad 142$$

Заменив в (141) и (141а) отношение вероятностей через отношение чисел молекул, переходим к величинам, отнесенным к одному молю газа:

$$v_1 = v_1^* \cdot N, \quad v_2 = v_2^* \cdot N, \quad N'_A = \frac{N'^*_A}{N}, \quad N''_A = \frac{N''^*_A}{N}.$$

Кроме того, как и раньше, обозначим:

$$\mathfrak{a}_1 = \frac{N'_A}{S}, \quad \mathfrak{a}_2 = \frac{N''_A}{S}, \quad \mathfrak{z} = \frac{\mathfrak{z}^*}{N}\ \frac{M}{см^2}; \quad \frac{N'_C}{V} = c_1, \quad \frac{N''_C}{V} = c_2\ \frac{M}{см^3}.$$

После замены и подстановок имеем:

$$[\mathfrak{z} - (\mathfrak{a}_1 + \mathfrak{a}_2)]\, v_1 e^{\frac{\varphi_1}{RT}} = \frac{\mathfrak{a}_1}{c_1},$$

$$[\mathfrak{z} - (\mathfrak{a}_1 + \mathfrak{a}_2)]\, v_2 e^{\frac{\varphi_2}{RT}} = \frac{\mathfrak{a}_2}{c_2}.$$

Обозначая сокращенно:

$$v_1 e^{\frac{\varphi_1}{RT}} = \omega_1, \quad v_2 e^{\frac{\varphi_2}{RT}} = \omega_2 \qquad 143$$

и определяя величины адсорбции, получим:

$$\mathfrak{a}_1 = \frac{\mathfrak{z}\omega_1 c_1}{1 + \omega_1 c_1 + \omega_2 c_2}, \quad \mathfrak{a}_2 = \frac{\mathfrak{z}\omega_2 c_2}{1 + \omega_1 c_1 + \omega_2 c_2}, \qquad 144$$

термические уравнения адсорбции для каждого компонента смеси газов.

Уравнения показывают, что присутствие второго газа понижает адсорбцию первого, так как равновесная концентрация (и потенциал) второго газа входит в знаменатель выражения для $\mathfrak{a}_1$; если второй газ заменить газом, адсорбирующимся в большей степени (имеющим больший потенциал — φ_2), то при той же концентрации второго газа c_2 первый газ будет менее адсорбироваться, так как ω_2 значительно возрастает.

Из (144) имеем

$$\text{при } c_2 = 0 \quad \mathfrak{a}_1 = \frac{\mathfrak{z}\omega_1 c_1}{1 + \omega_1 c_1}, \qquad 145$$

$$\text{„} \quad c_1 = 0 \quad \mathfrak{a}_2 = \frac{\mathfrak{z}\omega_2 c_2}{1 + \omega_2 c_2},$$

термические уравнения адсорбции первого и второго газа вне смеси (в отдельности). Сравнивая (144) и (145), имеем [обозначая для отличия $\mathfrak{a}_{1C}$ и $\mathfrak{a}_{2C}$ величины адсорбции газов в смеси, $\mathfrak{a}_1$ и $\mathfrak{a}_2$ — вне смеси (в отдельности)]:

$$\frac{\mathfrak{a}_{1C}}{\mathfrak{a}_1} = \frac{1 + \omega_1 c_1}{1 + \omega_1 c_1 + \omega_2 c_2}, \quad \frac{\mathfrak{a}_{2C}}{\mathfrak{a}_2} = \frac{1 + \omega_2 c_2}{1 + \omega_1 c_1 + \omega_2 c_2}, \qquad (146)$$

откуда следует, как это уже было выяснено, $a_{1C} < a_1$ ($a_{2C} < a_2$), если сравнение ведется при равных равновесных концентрациях газа c_1 (соответственно c_2).

Качественная сторона этих следствий составляет так называемое правило вытеснения, выведенное из опыта для адсорбции смеси газов. Согласно правилу вытеснения каждый газ в смеси адсорбируется меньше, чем вне смеси [согласно (146) это заключение справедливо только при сравнении величин адсорбции при одинаковых равновесных концентрациях газа], причем газ, более адсорбирующийся вне смеси, относительно больше адсорбируется и в смеси. В самом деле, из уравнений (144) мы имеем:

$$\frac{a_{1C}}{a_{2C}} = \frac{\omega_1 c_1}{\omega_2 c_2}$$

и в первом приближении из (145):

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{\omega_1 c_1}{\omega_2 c_2}, \qquad 147$$

т. е. сравнение при одинаковых для каждого газа равновесных концентрациях дает:

$$\frac{a_{1C}}{a_{2C}} = \frac{a_1}{a_2}. \qquad 147a$$

В случае малых концентраций газов $\omega_1 c_1 \ll 1$ и $\omega_2 c_2 \ll 1$; имеем из (144):

$$a_1 = \mathfrak{z}\omega_1 c_1, \quad a_2 = \mathfrak{z}\omega_2 c_2, \qquad 148$$

т. е. оба газа адсорбируются в смеси независимо один от другого.

Напротив, если $c_1 \gg c_2$ и концентрация второго газа относительно мала ($\omega_2 c_2 \ll 1$), то уравнения (144) дают:

$$a_1 = \frac{\mathfrak{z}\omega_1 c_1}{1 + \omega_1 c_1}, \quad a_2 = \frac{\mathfrak{z}\omega_2 c_2}{1 + \omega_1 c_1}, \qquad 149$$

так как $c_2\omega_2 \ll 1 + \omega_1 c_1$.

Уравнения (149) показывают, что в рассматриваемом случае первый газ адсорбируется практически независимо от второго, а величина адсорбции второго газа сильно понижена.

26. Обобщение выводов для случая нескольких сортов особых мест поверхности адсорбента. Мы получили термическое уравнение адсорбции газа на поверхности адсорбента, содержащем один сорт особых мест:

$$a = \frac{\mathfrak{z}\omega c}{1 + \omega c}, \text{ где } \omega = v e^{\frac{\varphi}{RT}}. \qquad 150$$

Пусть на поверхности адсорбента содержатся особые места различных сортов (t сортов); каждый сорт i особых мест характеризуется величиной потенциала — φ_i, объемом поля, заключающим особое место v_i, и числом особых мест данного сорта i $\mathfrak{z}_i$ на единице поверхности адсорбента.

Все величины отнесены к 1 молю газа: $\varphi_i = \varphi_i^* \cdot N$, $v_i = v_i^* \cdot N$, $\mathfrak{z}_i = \frac{\mathfrak{z}_i^*}{N}$; каждое особое место может связывать только одну молекулу. Рассматриваемую систему газ-адсорбент можно представить как газ, находя-

щийся в равновесии с рядом t адсорбентов, каждый из которых имеет ту же адсорбирующую поверхность S, но особые места только одного сорта и именно: каждый i-й адсорбент должен имеет $\mathfrak{z}_i$ мест на единице поверхности, характеризующихся потенциалом $-\varphi_i$ и объемом поля, заключающим особое место v_i, причем $\mathfrak{z}_i$, φ_i и v_i совпадают с соответствующими значениями для i-сорта особых мест рассматриваемого адсорбента. Таким образом мы „разложили" наш адсорбент, содержащий t сортов особых мест, на t адсорбентов с той же поверхностью, но содержащих только один сорт мест. При равновесной концентрации газа c каждый адсорбент адсорбировал количество газа a_i, и общая величина адсорбции всеми адсорбентами будет равна сумме величин a_i. Очевидно эта сумма a будет совпадать с величиной адсорбции газа рассматриваемым адсорбентом при той же равновесной концентрации газа c.

$$a = \sum_{i=1} a_i = \sum_{i=1}^{t} \frac{\mathfrak{z}_i v_i e^{\frac{\varphi_i}{RT}} c}{1 + v_i e^{\frac{\varphi_i}{RT}} \cdot c}. \qquad 151$$

Обозначив, как и ранее: $\omega_i = v_i e^{\frac{\varphi_i}{RT}}$, получим сумму членов, которые расположим по убывающим величинам ω_i.

$$a = \sum_{i=1}^{t} \frac{\mathfrak{z}_i \omega_i c}{1 + \omega_i c}, \text{ где } \omega_i > \omega_{i+1}. \qquad 151а$$

Уравнения (151) и (151а) представляют собою термическое уравнение адсорбции газа на адсорбенте, имеющем t различных сортов особых мест.

При уменьшающейся концентрации газа $\omega_i c$ убывает, причем величины $\omega_i c$ будут тем менее, чем больше i, так как по условию $\omega_i > \omega_{i+1}$. Поэтому, начиная с последнего члена, будет возможно заменять $\frac{\omega_i c}{1 + \omega_i c}$ на $\omega_i c$, так как $\omega_i c \ll 1$.

Когда соответствующую замену будет возможно провести для всех членов сумм, то мы будем иметь:

$$a = \sum \mathfrak{z}_i \omega_i c, \qquad 151б$$

т. е. линейную зависимость между величиной адсорбции газа и его концентрацией.

В действительности при адсорбции газа происходит одновременное постепенное заполнение особых мест всех сортов, но в весьма различной степени. По мере увеличения концентрации газа преимущественно будут заполняться особые места с наибольшим потенциалом (точнее с наибольшим ω), как это отвечает уравнению (151а). Если адсорбент содержит особые места, резко выделяющиеся по величине потенциала, то они практически будут нацело заполнены в области малых концентраций газа. В этом случае начальный угол наклона изотермы (для $c = 0$) близок к $\frac{\pi}{2}$, и форма кривой будет резко выпуклой. Эти соображения объясняют характерную зависимость диференциальной теплоты адсорбции от количества адсорбированного газа изображенную на рис. 12.

ТЕОРИИ СОРБЦИИ ПАРОВ

27. Введение. Для целей классификации сорбционных процессов являлось необходимым дать четкие определения понятиям „газ“ и „пар“. Мы назвали паром газ, имеющий температуру ниже критической; это условие не допускало ожижения газа в адсорбированном состоянии (на поверхности или в порах адсорбента) *.

Явление сорбции пара при малых равновесных давлениях ничем не отличается от уже разобранного случая адсорбционного процесса. При достаточном повышении давления пара становится возможным ожижение пара на поверхности адсорбента или в объеме его пор. Последнему способствует значительное понижение упругости насыщенного пара в узких порах (капиллярах) сорбента, как результат действия капиллярных сил. Мы детально познакомимся с двумя представлениями о сорбции паров — с теорией Поляни, предполагающей ожижение пара на поверхности адсорбента под действием адсорбционных сил, и с теорией капиллярной конденсации, разработанной главным образом Зигмонди и рассматривающей сорбцию пара (при относительно больших давлениях) как конденсацию пара в капиллярах (порах) сорбента.

Поляни не отрицает явления капиллярной конденсации, но полагает его значительно менее распространенным, чем это обычно считается. Только в типичных случаях, например оводнения гелей, характеризующихся вогнутой формой изотермы по отношению к оси концентраций **, по мнению Поляни имеет место капиллярная конденсация. При сорбции активным углем паров ряда жидкостей, исследованных Поляни и Кулиджем, наблюдаются изотермы, имеющие нормальную форму, выпуклые по отношению к оси давлений, вплоть до давлений насыщенного пара. Эти соображения, а также некоторые подсчеты на основе экспериментального материала, с которыми мы познакомимся позднее, приводят Поляни к полному отрицанию капиллярной конденсации в исследованных им случаях сорбции паров на угле. В согласии с Поляни мы будем в дальнейшем применять термин „адсорбция“ к случаю сорбции пара, приводящей к его ожижению на поверхности сорбента — эффекту, вызванному сильным сжатием пара вблизи поверхности под действием адсорбционных сил. Случай сорбции пара, сопровождающийся его ожижением в порах сорбента под действием капиллярных сил (капиллярная конденсация), мы рассмотрим отдельно вслед за теорией Поляни.

28. Теория Поляни. Мы уже познакомились с потенциальными теориями адсорбции газов (Эйкен, Жакэ, Гюккель, Ильин и др.), в основе которых лежало представление о силах взаимодействия между молекулами газов и поверхностью адсорбента, простирающихся на расстояния, значительно превышающие размеры молекул. Авторы характеризовали поле адсорбента потенциальной функцией (потенциалом) и в вычислениях адсорбированного количества газа и теплового эффекта адсорбции исходили из определенного вида для потенциала поля φ, обычно задаваемого как функция расстояния от поверхности адсорбента, причем выбор выражения для φ в известном отно-

---

* Предполагая, что критическая температура газа не изменяется в поле адсорбционных сил.

** Для области капиллярной конденсации.

шении был произволен. Напротив, в теории Поляни [10], [11], [14], [16], [34], [37]) вид потенциальной функции определяется из опыта.

Вместо понятия потенциала поля φ теория пользуется понятием потенциала адсорбционных сил ε, представляющим собой работу, совершенную адсорбционными силами (рассчитанную на 1 моль) при адсорбции газа (при перемещении газа из объема сосуда на поверхность адсорбента). Очевидно, что φ и ε отличаются только по знаку:

$$\varepsilon = -\varphi. \qquad 152$$

Условимся в дальнейшем сокращенно называть ε адсорбционным потенциалом в отличие от потенциала поля адсорбента φ.

Рассмотрим картину адсорбции пара в различных условиях:

1. Температура опыта выше критической температуры газа: имеем случай адсорбции газа. Адсорбированный газ находится на поверхности адсорбента в сильно сжатом состоянии; его плотность резко падает по мере удаления от поверхности (рис. 13). Пунктирной линией показана граница поля, далее которой плотность газа практически одинакова с его плотностью в объеме сосуда.

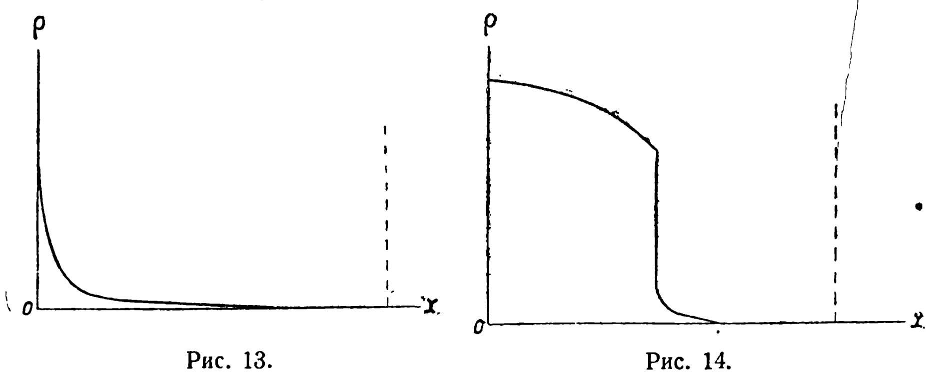


Рис. 13. Рис. 14.

2. Если температура газа (пара) ниже критической, то в непосредственной близости к поверхности адсорбента давление пара столь велико, что имеет место его ожижение и поверхность адсорбента покрывается слоем жидкости, плотность которой по причине ее малой сжимаемости лишь незначительно изменяется по мере удаления от поверхности.

За границей жидкого слоя находится сжатый пар; его плотность быстро убывает и становится равной равновесной плотности газа (в объеме сосуда) по достижении границы поля адсорбента (рис. 14).

Основным допущением теории Поляни является независимость адсорбционного потенциала от температуры. Для его вычисления допустим, что пар вплоть до состояния насыщения достаточно близко следует уравнению состояния идеального газа. Вообразим адсорбент, находящийся в равновесии с паром при температуре T ниже критической; равновесное давление пара обозначим через p и адсорбированное количество пара единицей массы адсорбента через a. В рассматриваемых условиях адсорбированный пар будет находиться на поверхности адсорбента главным образом в виде жидкого слоя, и лишь относительно малая доля его в сжатом состоянии заполнит незанятую жидким слоем часть объема поля адсорбента. В первом

приближении мы будем считать, что все адсорбированное количество пара покрывает поверхность адсорбента жидкой пленкой. Это допущение приведет к весьма малой ошибке, если температура пара будет значительно ниже критической. Обозначим через ε_x адсорбционный потенциал поверхности раздела жидкого слоя и пара, находящейся на расстоянии x от поверхности адсорбента; она будет являться эквипотенциальной поверхностью $\varepsilon_x = \text{const}$, ибо ей соответствует определенная упругость насыщенного пара (давление пара за пределами адсорбированного жидкого слоя отлично от давления насыщения) и поверхности равного давления сжатого пара очевидно отвечает поверхность равного потенциала. Обозначим через w_x объем жидкого слоя, соответствующий единице массы адсорбента, ограниченный поверхностью адсорбента и эквипотенциальной поверхностью $\varepsilon_x = \text{const}$. Если ρ_x — средняя плотность адсорбированного слоя жидкости, то:

$$w_x = \frac{a}{\rho_x}. \qquad 153$$

По причине малой сжимаемости жидкости весьма часто заменяют ρ_x плотностью жидкости в обычных условиях ρ_f.

Работа изотермического перемещения 1 моля пара из объема сосуда (давление пара p, объем 1 моля v), лежащего вне границ поля адсорбента, на эквипотенциальную поверхность $\varepsilon_x = \text{const}$, характеризующуюся значением адсорбционного потенциала ε_x (давление пара равно давлению насыщенного пара p_s, объем 1 моля v_s), представляет собой работу изотермического сжатия 1 моля пара от объема v до v_s, произведенную адсорбционными силами. Согласно определению эта работа равна по величине адсорбционному потенциалу ε_x. Допуская, что пар подчиняется уравнению Клапейрона, имеем:

$$\varepsilon_x = RT \ln \frac{v}{v_s} = RT \ln \frac{p_s}{p}. \qquad 154$$

Кроме того возможно вычислить согласно (153) для каждой точки изотермы адсорбции пара значение объема жидкого адсорбированного слоя w_x, для однородной поверхности пропорциональное расстоянию границы жидкого слоя от поверхности адсорбента, и по (154) значение адсорбционного потенциала ε_x. Уравнение:

$$\varepsilon_x = f(w_x). \qquad 155$$

Поляни называет характеристическим уравнением; согласно теоретическим представлениям это уравнение должно быть независимо от температуры, ибо оно выражает связь между адсорбционным потенциалом и расстояниями от поверхности адсорбента.

Согласно (153) и (155) получаем уравнение, связывающее адсорбционный потенциал и адсорбированное количество пара

$$\varepsilon = \psi(a), \qquad 156$$

по теории также не зависящее от температуры (если плотность жидкости считать постоянной).

В первой половине рис. 15 приведены изотермы адсорбции четыреххлористого углерода на угле для различных температур *; во второй половине — вычисленные согласно каждой изотерме кривые, изображающие связь потенциала и величины адсорбции (для обеих кривых выбран одинаковый масштаб для a).

Рис. 15 ясно указывает на то, что изотермы, достаточно далеко отстоящие друг от друга, дают почти совпадающие кривые $\varepsilon = \phi(a)$; мы выясним в дальнейшем причины их неполного совпадения.

Независимость характеристического уравнения (155) от температуры дает возможность, определив из опыта зависимость ε и w согласно изотерме адсорбции пара при температуре ниже критической, вычислять изотермы адсорбции того же пара для любых температур.

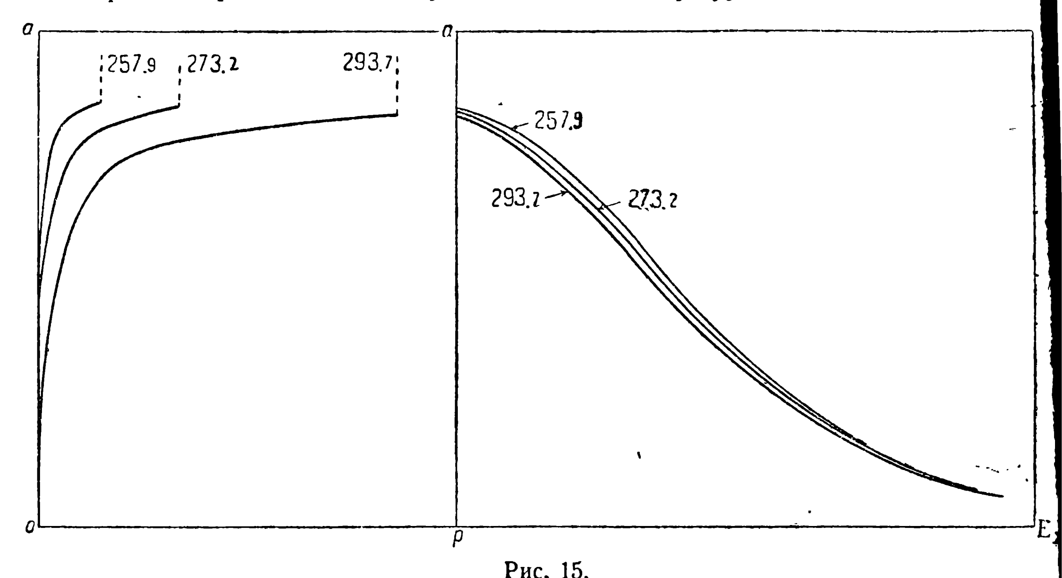


Рис. 15.

Если газ в адсорбированном состоянии (при температуре выше критической) возможно рассматривать как идеальный, то по принципу Максвелла-Больцмана распределение газа вблизи поверхности адсорбента будет следовать уравнению:

$$\rho'_x = \rho'_0 e^{\frac{\varphi}{RT}}, \qquad 157$$

где φ — потенциал поля (потенциальная энергия 1 моля газа в поле адсорбента), ρ'_x — плотность газа на расстоянии x от поверхности адсорбента, ρ'_0 — в объеме сосуда.

Согласно (152)

$$\varepsilon_x = -\varphi,$$

$$\rho'_x = \rho'_0 e^{-\frac{\varepsilon_x}{RT}}. \qquad 158$$

* Goldman und Polanyi [34]), стр. 323.

Это уравнение для $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$ ($\rho'_0 = \text{const}$) выражает зависимость плотности газа в адсорбированном слое от величины адсорбционного потенциала. В более общем случае газа, не следующего уравнению Клапейрона, связь ρ'_x и ε_x может быть получена, если известно уравнение состояния газа; в общей форме она выразится:

$$\varepsilon = \xi(\rho') \qquad 159$$

для $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$.

Исключая ε из уравнений (155) и (159), получим зависимость между плотностью газа и объемом поля:

$$\rho' = \eta(w), \qquad 159a$$

знание которой позволяет легко вычислить адсорбированное количество газа.

В самом деле, в элементарном объеме поля dw заключается количество газа $\rho' dw$; весь адсорбированный газ находится в объеме поля адсорбента W*, отвечающего единице его массы. Поэтому величина адсорбции выразится:

$$a = \int_0^W \rho' dw \qquad 160$$

для $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$.

Таким образом теория Поляни дает возможность по одной изотерме адсорбции пара, полученной для температуры пара ниже критической, определить характеристическое уравнение (155), знание которого позволяет вычислить изотермы адсорбции пара при других температурах.

Впоследствии Берени[15]) разработал метод вычисления характеристического уравнения из изотермы адсорбции пара для температуры выше критической, однако мы его не будем рассматривать, так как в основе этих вычислений лежат предположения не вполне убедительные в теоретическом отношении.

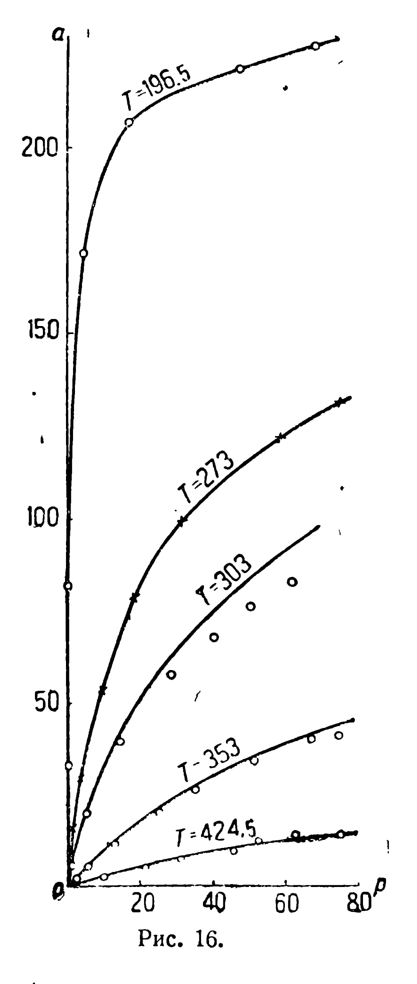


Рис. 16.

Рис. 16 иллюстрирует применение теории Поляни для вычисления изотерм адсорбции углекислого газа на угле, полученных Титовым[49]). Характеристическое уравнение было найдено согласно изотерме для $T = 273°$; сплошными кривыми обозначены вычисленные изотермы и кружками — экспериментальные точки. Совпадение теории и опыта вполне удовлетворительное (за исключением изотермы для $T = 303°$).

* W находится из характеристического уравнения (155) для $\varepsilon_x = 0$, $w_x = W$.

***29. Теория Поляни (продолжение).** В последних работах Поляни расширил потенциальную теорию адсорбции и вывел ряд следствий, доступных непосредственной опытной проверке *.

Адсорбция паров граничит с явлением смачивания адсорбента жидкостью: если давление пара над адсорбентом повышается до упругости насыщенного пара, то адсорбированный слой (очевидно представляющий собой жидкий слой) становится идентичным со слоем смачивания, покрывающим поверхность адсорбента при его погружении в жидкость (ожиженный пар). Слой смачивания представляет собой объем поля адсорбента, заполненный жидкостью, находящейся в сжатом состоянии под действием адсорбционных сил. Принимая во внимание связь между адсорбцией и смачиванием, Поляни выбирает в качестве исходного состояния жидкое состояние пара и вводит понятие „сродство смачивания“ (*Benetzungsaffinität*), идентичное понятию адсорбционного потенциала **.

Если адсорбент содержит в адсорбированном состоянии $a \frac{M}{г}$ пара, то свободная энергия изотермического процесса переноса dn молей сконденсированного пара из объема сосуда на поверхность адсорбированного жидкого слоя выразится $\varepsilon_a \cdot dn$, где ε_a — сродство смачивания, равное изотермической работе переноса моля жидкости *** из пространства, занимаемого паром (давление p_a, температура T) и находящегося вне действия адсорбционных сил, на поверхность адсорбента, содержащую a молей адсорбированного пара на единицу массы адсорбента. В том случае, когда пар с достаточным приближением следует уравнению Клапейрона, то:

$$\varepsilon_a = RT \ln \frac{p_s}{p_a}, \qquad 161$$

где p_s — упругость насыщенного пара и p_a — равновесное давление пара в сосуде для температуры T. Уравнение 161 представляет собою окончательный результат вывода, развитого Гольдманом и Поляни [34]) при подсчете изотермической работы переноса 1 моля жидкости (точнее рассчитанной на 1 моль) из объема сосуда в ее сжатый адсорбированный слой, находящийся на расстоянии x от поверхности адсорбента и соответствующий объему w адсорбированного количества жидкости a (см. стр. 73).

Как мы уже выяснили, уравнение (161) дает возможность по изотерме адсорбции пара для температуры ниже критической построить кривую, связывающую сродство смачивания и адсорбированное количество пара. Поляни называет эти кривые кривыми сродства (Affinitätskurven); согласно теории их форма не зависит от температуры. Рис. 15 показывает, что сродство смачивания ε_a падает по мере возрастания величины адсорбции a, как это следует из уравнения (161), в котором уменьшению величины адсорбции (при $T = \text{const}$) соответствует уменьшению равновесного давления p_a; при $p_a = p_s$ $\varepsilon_a = 0$ и величина адсорбции достигает предела $a = a_b$. По По-

* Goldman und Polanyi [34]).

** Рассуждения относятся к адсорбции паров при температурах ниже критических, когда адсорбированный пар ожижается на поверхности адсорбента.

*** Точнее рассчитанной на 1 моль.

ляни, максимальную величину адсорбции a_b пара рационально называть величиной смачивания (Benetzungsmenge).

Требуемая потенциальной теорией независимость сродства смачивания ε_a от температуры согласно (155) эквивалентна независимости от температуры объема поля, ограниченного поверхностью адсорбента и поверхностью равного сродства смачивания $\varepsilon_a = \text{const}$ (адсорбционный объем *). Этот объем поля заполнен адсорбированным паром в жидком состоянии. Согласно уравнению кривой сродства $\varepsilon_a = \psi(a)$ величина адсорбции для $\varepsilon_a = \text{const}$ должна бы быть независима от температуры $a = \text{const}$, однако, как мы видели (рис. 15), это условие не вполне оправдывается на опыте, так как при повышении температуры адсорбированный жидкий слой расширяется и часть его выходит за границы эквипотенциальной поверхности $\varepsilon_a = \text{const}$, покидая поверхность адсорбента. Таким образом согласно потенциальной теории уменьшение величины адсорбции по мере возрастания температуры при постоянной величине сродства смачивания $\varepsilon_a = \text{const}$ обусловлено термическим расширением адсорбированного жидкого слоя и равно разности объема слоя при более высокой температуре и адсорбционного объема, соответствующего значению ε_a и независимого от температуры.

Если a_1 и a_2 — величины адсорбции для температур T_1 и T_2; δf_1 и δf_2 — средние плотности слоев жидкости в адсорбированном состоянии при соответствующих температурах, то

$$\left(\frac{a_1}{a_2}\right)_{\varepsilon_a = \text{const}} = \left(\frac{\delta f_1}{\delta f_2}\right)_{\varepsilon_a = \text{const}} \qquad 162$$

или

$$(a_1 - a_2)_{\varepsilon_a = \text{const}} = [(w_1)_2 - w_{\varepsilon_a}]\,\delta_{f_2}, \qquad 163$$

где w_{ε_a} — адсорбционный объем, соответствующий $\varepsilon_a = \text{const}$, $(w_1)_2$ — объем жидкого слоя при температуре T_2, имевшего при температуре $T_1 < T_2$ объем w_{ε_a} **, δ_{f_2} — плотность ожиженного пара (в $M/см^3$) при температуре T_2.

Когда давление пара становится равным упругости насыщенного пара, a_1 и a_2 означают величины смачивания a_{b_1} и a_{b_2} при температурах T_1 и T_2; $w_{\varepsilon_a} = w$ — объем поля адсорбента (независимый от температуры).

$$a_{b_1} - a_{b_2} = [(w_1)_2 - w]\,\delta_{f_2}. \qquad 163а$$

Уравнение (163а) может быть непосредственно проверено на опыте; величины смачивания при разных температурах находятся как ординаты кривых сродства смачивания $\varepsilon = \psi(a)$ для $\varepsilon = 0$; разность объемов, заключенных в квадратные скобки, непосредственно вычисляется согласно взвешиванию адсорбента в жидкости при разных температурах.

Табл. 9, заимствованная из работы Гольдмана и Поляни [34]), содержит сравнение результатов вычисления и опыта; $T_1 = 257{,}9°$, $T_2 = 293{,}2°$ по абсолютной шкале.

---

* Adsorptionsvolum.

** Объемы $(w_1)_2$ и w_{ε_a} отнесены к единице массы адсорбента.

Таблица 9

	$(a_{b_1}-a_{b_2})$ опыт	$(a_{b_1}-a_{b_2})$ выч.
Хролэтил	0,0217	0,0216
Этиловый эфир	0,0162	0,0156
n. Пентан	0,0150	0,0146

Таким образом в свете теории Поляни независимость кривой сродства смачивания $\varepsilon_a = \psi(a)$ от температуры является первым приближением, справедливым до тех пор пока не учитывается термическое расширение адсорбированного жидкого слоя. Вторым приближением будет являться независимость от температуры характеристического уравнения, связывающего сродство смачивания (адсорбционный потенциал) и адсорбционный объем w (объем поля, заключающийся между поверхностью единицы массы адсорбента и эквипотенциальной поверхностью $\varepsilon_a = \text{const}$).

$$\varepsilon_a = f(w). \qquad 155$$

Так как

$$w = \frac{a}{\delta} \approx \frac{a}{\delta_f},$$

то

$$\varepsilon_a = f\left(\frac{a}{\delta_f}\right), \qquad 164$$

и для температур T_1 и T_2 при условии равенства ε_a имеем: согласно (164)

$$\left(\frac{a_1}{a_2}\right)_{\varepsilon_a = \text{const}} = \left(\frac{\delta_{f_1}}{\delta_{f_2}}\right). \qquad 165$$

Это соотношение мы имели ранее (см. 162). Равенство сродства смачивания согласно (161) имеет место при следующем соотношении между равновесными давлениями p_{a_1} и p_{a_2} и упругостями насыщенных паров p_{s_1} и p_{s_2}:

$$RT_1 \ln \frac{p_{s_1}}{p_{a_1}} = RT_2 \ln \frac{p_{s_2}}{p_{a_2}},$$

или

$$p_{a_2} = p_{s_2} \left(\frac{p_{a_1}}{p_{s_1}}\right)^{\frac{T_1}{T_2}}. \qquad 166$$

Уравнения (165) и (166) дают возможность вычислить изотерму адсорбции пара жидкости для любых температур ниже критической, если известна изотерма адсорбции для одной температуры и зависимость плотности жидкости и упругости ее насыщенного пара от температуры. Для этой цели для каждой точки известной изотермы для температуры T_1 (a_1, p_{a_1}) вычисляем по (165) и (166) точку изотермы для температуры T_2 (a_2, p_{a_2}), причем величину a_2 дает формула (165), а соответствующее ей равновесное давление находится из формулы (166).

На рис. 17 и 18 изображены семейства изотерм адсорбции углем пара хлорэтила по опытам Гольдмана и Поляни [34]) и пара сернистого углерода по опытам Кулиджа [127]). Сплошными кривыми изображены вычисленные изотермы, экспериментальные точки помечены крестиками.

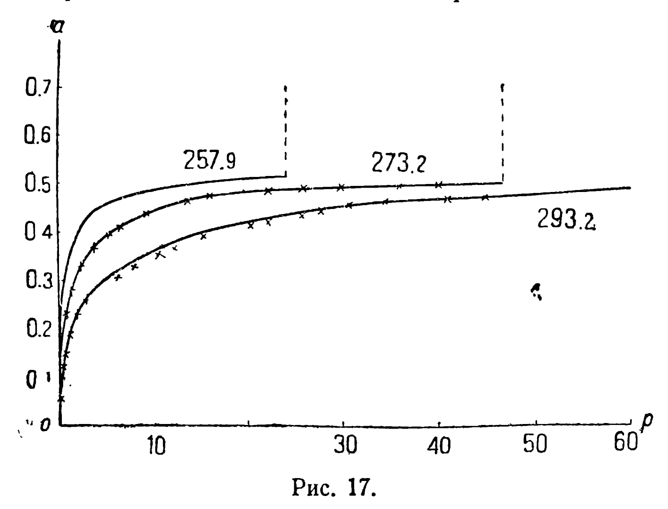


Рис. 17.

В качестве исходных изотерм для вычисления служили изотерма $T = 259{,}7^\circ$ для хлорэтила и изотерма $T = 273{,}2^\circ$ для сернистого углерода. Совпадение результатов вычисления и опыта более чем удовлетворительное.

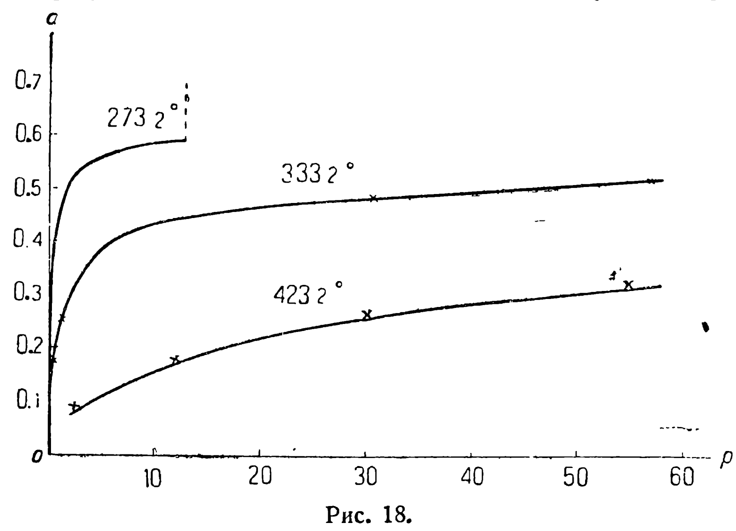


Рис. 18.

Согласно потенциальной теории объем поля адсорбента W, отвечающий максимальной величине адсорбции (смачиванию) a_b, не зависит от природы жидкости. Если δ средняя плотность жидкого адсорбированного слоя, то:

$$W = \frac{a_b}{\delta} = \text{const.} \qquad 167$$

В первом приближении, по причине малой сжимаемости жидкостей, ее плотность в адсорбированном состоянии δ возможно заменить через плотность жидкости при той же температуре δ_f и нормальном давлении.

$$W = \frac{a_b}{\delta_f} \approx \text{const}. \qquad 167a$$

В табл. 10, взятой из работы Гольдмана и Поляни [34]), приведены результаты опытов Поляни [34]) и Кулиджа [127]) (вторая половина таблицы) для $T = 273{,}2^\circ$. Величины смачивания a_b даны в молях на 1 *г* угля, δ_f — в молях на 1 *см*^{3}.

Таблица 10

	a_b	$\frac{a_b}{\delta_f}$	$\frac{a_b}{\delta_f^{\frac{2}{3}}}$
Хлорэтил	0,00773	0,540	0,132
Этиловый эфир	0,00534	0,538	0,116
n. Пентан	0,00480	0,538	0,112
Сернистый углерод	0,00923	0,542	0,140
Этиловый эфир	0,00488	0,490	0,106
Сернистый углерод	0,00764	0,450	0,116
Этилформиат	0,00580	0,454	0,106
Метилацетат	0,00634	0,490	0,116
Хлороформ	0,00564	0,442	0,104
Четыреххлористый углерод .	0,00461	0,435	0,096
Метиловый спирт	0,01139	0,450	0,132
Вода	0,02358	0,424	0,162

Величины $\frac{a_b}{\delta_f}$ для угля Поляни и угля Кулиджа весьма близки к постоянству. Эта закономерность была впервые найдена Гурвичем [124]). Мы считаем необходимым отметить, что постоянство отношения $\frac{a_b}{\delta_f}$ не является следствием только теории Поляни; теория капиллярной конденсации приходит к аналогичному выводу.

*30. **Тепловой эффект адсорбции пара.** Диференциальную теплоту адсорбции пара Поляни называет диференциальной теплотой смачивания. В случае адсорбционного процесса, происходящего без совершения внешней работы, диференциальная теплота адсорбции q_d равна изменению внутренней энергии системы. Так как адсорбционный потенциал (сродство смачивания) представляет собой свободную энергию, то по уравнению Гиббса-Гельмгольца:
при $T = \text{const}$

$$q_d = \varepsilon_a - T \left(\frac{\partial \varepsilon_a}{\partial T} \right)_a . \qquad 168$$

Как мы уже видели, изменение ε_a от температуры при постоянной величине адсорбции является следствием термического расширения сжатого слоя жидкости на поверхности адсорбента, сопровождающегося поглощением энергии. Обратно, при последующей адсорбции новых порций пара увеличивается сжатие жидкости в адсорбированном слое, что приводит к выделению тепла. Поэтому диференциальная

теплота адсорбции превышает сродство смачивания на величину этого теплового эфекта

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_a}{\partial T}\right) < 0.$$

Подставляем в (168) значение сродства смачивания (161):

$$q_d = RT^2\left(\frac{\partial \ln p_a}{\partial T}\right)_a - RT^2\frac{d \ln p_s}{dT}. \qquad 169$$

Первый член правой части представляет собой дифференциальную изотермическую теплоту адсорбции (см. 81а), второй член независим от a и равен скрытой теплоте испарения жидкости.

Уравнение (168) дает возможность по двум кривым сродства смачивания для близких температур построить третью кривую, дающую зависимость q_d от величины адсорбции a; та же кривая при помощи уравнения (169) может быть построена по двум изотермам. Кривые, выражающие зависимость q_d от a, показывают резкое уменьшение q_d по мере роста a *.

31. Видоизменение потенциальной теории применительно к мономолекулярным адсорбционным слоям. Согласно современным представлениям о природе адсорбционных сил как силах электрических (силах взаимодействия зарядов, составляющих молекулы), потенциал поля поверхности твердого тела должен весьма быстро убывать с расстоянием от поверхности (стр. 108 и 110) В отношении адсорбционных явлений это обстоятельство привело к признанию мономолекулярности адсорбированных слоев. Однако и в этом случае, как показал Поляни в работе с Гольдманом, потенциальная теория не теряет смысла.

С точки зрения мономолекулярного представления пространственное распределение потенциала заменяется поверхностным. Центрами притяжения являются особые места поверхности, удерживающие вокруг себя молекулы, расположенные на поверхности адсорбента в виде слоя толщиной в одну молекулу. Таким образом адсорбционные силы, исходящие из особых мест, как бы действуют лишь вдоль поверхности адсорбента. Поле особых мест поверхности характеризуется потенциалом, убывающим вдоль поверхности адсорбента по мере удаления от особого места. Роль эквипотенциальных поверхностей в рассматриваемой схеме играют эквипотенциальные линии, лежащие на поверхности адсорбента.

При весьма малом давлении пара адсорбированные молекулы располагаются вокруг особого места в виде сжатого двухмерного газа, при повышении давления образуются островки из двухмерной жидкости (толщиной в одну молекулу); границе жидкости отвечает эквипотенциальная линия $\varepsilon = \text{const}$. При дальнейшем возрастании давления образуются новые острова на особых местах поверхности, имеющих меньшие адсорбционные потенциалы, а имевшиеся островки увеличиваются в размерах. Когда давление пара становится равным упругости насыщенного пара, вся поверхность покрывается мономолекулярным слоем жидкости, который отвечает максимальной величине адсорбции (величине смачивания).

Предполагая молекулы жидкости шарообразными, мы будем иметь объем одной молекулы, равный $\frac{M}{\delta_f N}$, где N — число Авогадро. Площадь, занимаемая одной моле-

* За исключением величин адсорбции, близких к величине смачивания.

лекулой, будет пропорциональна $\left(\frac{M}{\delta_f N}\right)^{\frac{2}{3}}$, и площадь, занимаемая молекулами, адсорбированными единицею массы адсорбента выразится:

$$s_1 = kaN\left(\frac{M}{\delta_f N}\right)^{\frac{2}{3}}, \qquad 170$$

где k — постоянная и $a \cdot N$ — число молекул, адсорбированных единицей массы адсорбента. Максимальной величине адсорбции отвечает полное покрытие поверхности. Поэтому для любого пара величина s_1 равна удельной поверхности адсорбента (т. е. постоянной величине). Таким образом величины смачивания для различных жидкостей должны удовлетворять согласно (170) соотношению:

$$a_b\left(\frac{M}{\delta_f}\right)^{\frac{2}{3}} = \text{const} \qquad 170а$$

или если δ_f выражена в $M/см^3$:

$$\frac{a_b}{\delta_f^{\frac{2}{3}}} = \text{const}. \qquad 170б$$

В последней графе табл. 10 приведены значения $\frac{a_b}{\delta_f^{\frac{2}{3}}}$, вычисленные из опытных данных. Их постоянство по сравнению с постоянством отношения $\frac{a_b}{\delta_f}$ неудовлетворительное. Поэтому Поляни допускает образование полимолекулярных слоев, начиная с момента покрытия поверхности адсорбента слоем толщиной в одну молекулу, и таким образом при давлениях пара близких к насыщению имеет место уже разобранная картина старой потенциальной теории.

Кратко резюмируем окончательный вариант этих представлений: при малых давлениях пара молекулы уплотняются в виде мономолекулярного слоя на особых местах поверхности с большими значениями адсорбционных потенциалов, образуя острова двухмерной жидкости. По мере возрастания давления имеющиеся островки увеличиваются в размерах, кроме того образуются новые островки на местах с меньшими значениями потенциалов, вплоть до полного покрытия поверхности адсорбента мономолекулярным жидким слоем. При дальнейшем увеличении адсорбции происходит образование второго, третьего и т. д. слоя молекул, вплоть до полного заполнения объема поля (объема смачивания). Очевидно, что получаемые величины смачивания будут удовлетворять уравнению (167а).

В заключение необходимо отметить, что в свете новых представлений изменяется лишь истолкование основных уравнений и формул теории, сохраняющих свою справедливость для видоизмененной теории.

КАПИЛЛЯРНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ ПАРОВ В ПОРИСТЫХ СОРБЕНТАХ

Рассмотрим вкратце несколько основных вопросов из области физики поверхностных явлений, на которых базируется теория явления капиллярной конденсации *.

---

* Исчерпывающе изложено у Гюккеля [36], стр. 222—266. См. также Freundlich-Bikerman, Kapillarchemie, Leipzig (1930).

32. Поверхностная энергия поверхности раздела между двумя фазами и явление смачивания*. Поверхность раздела между двумя фазами всегда резко отличается по своим физико-химическим свойствам от внутренних частей обеих граничащих фаз. Это отличие в особенности выражается в том, что части системы, непосредственно прилегающие к поверхности раздела, обладают избыточной энергией, величина которой прямо пропорциональна поверхности раздела. Наличие этой энергии обусловливает затрату работы при образовании (т. е. увеличении) поверхности раздела. Если увеличение поверхности производится изотермически и обратимо, то работа образования единицы новой поверхности раздела между двумя данными фазами носит название удельной свободной поверхностной энергии или свободной энергии единицы поверхности. Мы обозначим ее через σ *эргов/см*^{2}. Согласно уравнению Гиббса-Гельмгольца полная энергия единицы поверхности U при $T=\text{const}$ выразится:

$$U=\sigma-T\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_S, \qquad 171$$

причем обычно

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_S<0$$

и

$$U>\sigma.$$

Условием утойчивого равновесия системы при постоянной температуре и объеме является условие минимума ее свободной энергии, величина которой прямо пропорциональна поверхности раздела. Поэтому в случае деформируемой поверхности раздела величина поверхности стремится сократиться до минимума так, как если бы она представляла собой натянутую упругую пленку. Пользуясь этой аналогией, возможно ввести понятие поверхностного натяжения α, характеризующего натяжение пленки (поверхности раздела) и измеряющегося силой, действующей на линейную единицу длины контура (линии) поверхности (α *дин/см*).

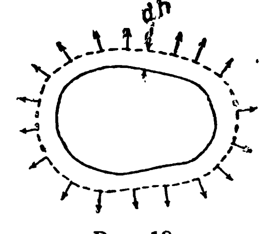


Рис. 19.

Вообразим на поверхности раздела замкнутый контур длиной l. Мы можем мысленно удалить поверхностный слой жидкости, лежащий вне границ контура; для равновесия мы должны к каждой единице длины контура приложить силу α, направленную по наружной нормали к контуру и уравновешивающую натяжение внутренней пленки. Пусть под действием этих сил α произойдет изотермическое и обратимое увеличение поверхности таким образом, что каждый элемент контура переместится поступательно по направлению наружной нормали на расстояние dh. В результате этого процесса образуется новая поверхность $l\cdot dh$ под действием силы $F=\alpha\cdot l$ на пути dh (рис. 19). Работа образования поверхности выразится: $F\cdot dh=\alpha\cdot l\cdot dh$**.

* См. IX главу коллоидной химии Наумова (1930), написанную П. А. Ребиндером, стр. 161—224.

** С точностью до бесконечно-малой величины второго порядка.

Эта работа накопится в виде потенциальной (свободной) энергии поверхности. Свободная энергия σ единицы поверхности выразится:

$$\sigma = \frac{a\, l dh}{l dh} = a, \qquad 172$$

т. е. величина поверхностного натяжения численно равна свободной энергии единицы поверхности раздела.

Поверхностное натяжение (энергия) границы раздела чистых жидкостей и их насыщенного пара (обычно и воздуха) в первом приближении линейно убывает по мере повышения температуры.

Если σ_T — поверхностная энергия при температуре T, а σ_0 — для другой температуры T_0 (обычно температуры плавления), то:

$$\sigma_T = \sigma_0 [1 - \gamma (T - T_0)], \qquad 173$$

где постоянная γ является температурным коэфициентом поверхностного натяжения. Уравнение (173) справедливо, в качестве первого, практически вполне достаточного, приближения в широком интервале температур, в особенности для неассоциированных жидкостей.

Температурный коэфициент γ может быть приближенно вычислен, исходя из того соображения, что при критической температуре θ $\sigma = 0$. Из уравнения (173) следует для $T = \theta$ $\sigma_\theta = 0$.

$$\gamma = \frac{1}{\theta - T_0}, \qquad 174$$

причем значение γ применимо только в том уравнении, в котором величина σ_0 соответствует температуре T_0

В табл. 11, заимствованной из книги Фрейндлиха *, приведены значения σ_0 и γ для ряда жидкостей, а также величины „$\gamma_{выч}$", вычисленные согласно формуле (173). Результаты вычислений удовлетворительно совпадают с опытом. Формулы (173) и (174) имеют важное значение при математической обработке процесса капиллярной конденсации.

Таблица 11

	$\sigma_0 \frac{эрг}{см^2}$	θ	T_0	$\vartheta - T_0$	γ	$\gamma_{выч}$
Азот	12,1	127,2	62,7	64,5	0,018	0,016
Аргон	11,7	155,8	85,3	70,5	0,013	0,014
Окись углерода . . .	13,5	133,7	66,2	67 5	0,013	0,015
Вода	75,7	647,2	273,2	374,0	0,0020	0,0027
Этиловый спирт . .	27,0	516 3	155,6	360,7	0,0022	0,0028
Уксусная кислота . .	28,9	594,8	290,7	304,1	0,0038	0.0033
Бензол	29,4	561,7	278,8	282,9	0,0035	0,0035
Фенол	40.6	692,4	316,2	376,2	0,0029	0 0027
Анилин	45,0	698,9	267,0	431,9	0,0025	0,0023

Если поместить каплю жидкости на твердую поверхность, то в общем случае капля будет растекаться до некоторого предела, когда наступит равновесие (рис. 20). В границе (контуре) раздела поверхности жидкости и

* Freundlich-Bikerman [43], стр. 36; температуры перечислены из шкалы Цельсия в абсолютную.

твердого тела будут сходиться три поверхности раздела: газ-жидкость газ-твердое тело и жидкость-твердое тело. На каждую единицу длины контура границы раздела будут действовать силы поверхностного натяжения: сила α_{12}, отвечающая поверхности раздела газ-жидкость, сила α_{23} — поверхности раздела жидкость-твердое тело и сила α_{13} — поверхности раздела газ-твердое тело, причем эти силы лежат в плоскостях касательных к соответствующим поверхностям раздела.

Условием равновесия будет являться:

$$\alpha_{13} = \alpha_{23} + \alpha_{12} \cos \vartheta, \qquad 175$$

где ϑ — краевой угол — угол между касательными к поверхностям раздела 2—3 и 1—2 в точке, лежащей на контуре границы раздела. Если

$$\alpha_{13} > \alpha_{23} + \alpha_{12} \cos \vartheta,$$

то площадь поверхности твердого тела, смачиваемая каплей, будет возрастать и капля начнет расплываться на поверхности (рис. 20).

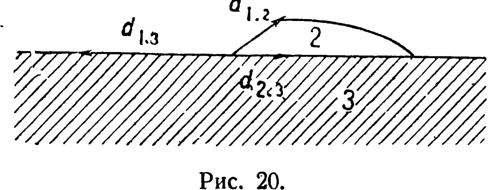


Рис. 20.

Напротив, при обратном условии площадь соприкосновения капли и поверхности сокращается.

Согласно условию равновесия имеем:

$$B = \cos \vartheta = \frac{\alpha_{13} - \alpha_{23}}{\alpha_{12}}. \qquad 175\,а$$

Величина B определяет условия смачивания.

Если:

$$1 > B > 0,$$

то

$$0 < \vartheta < \frac{\pi}{2} \text{ (смачивание поверхности жидкостью).}$$

Если:

$$0 > B > -1,$$

то

$$\frac{\pi}{2} < \vartheta < 2\pi \text{ (несмачивание поверхности жидкостью).}$$

Таким образом явлению смачивания отвечает острый краевой угол; смачивание тем совершеннее, чем меньше угол (чем больше величина смачивания B). В предельном случае $\vartheta = 0$ ($B = 1$) и имеет место полное смачивание: капля расплывается на поверхности твердого тела. Напротив, явлению несмачивания отвечает тупой краевой угол.

Явление смачивания можно представить как результат конкуренции между силами сцепления молекул жидкости и соседних частиц жидкости и твердого тела. Поэтому чем менее поверхностное натяжение жидкости, т. е. чем менее силы сцепления молекул жидкости, тем лучшее смачивание возможно ожидать на опыте. Это соображение представляет собой только грубое приближение.

Необходимо заметить, что посторонние вещества, нанесенные на поверхность твердого тела или ее загрязняющие, могут весьма сильно изменить смачивание. Последнее становится понятным, если предположить, что загрязненная поверхность уже обладает не свойствами чистого твердого тела, а свойствами пленки ее покрывающей. Так, вода вполне смачивает чистую поверхность стекла. Однако достаточно нанести на стекло тонкий слой гексана или масла, как смачивание уже не имеет места. Очевидно в последнем случае поверхность стекла проявляет свойства гексановой или масляной пленки.

33. Кривизна поверхности жидкости и упругость ее насыщенного пара. При погружении конца капиллярной трубки в жидкость, смачивающую ее поверхность, наблюдается капиллярное поднятие жидкости в трубке. Этот эффект является следствием вогнутой формы мениска жидкости в капилляре, обусловленной острым краевым углом (условие смачивания). Если ϑ — краевой угол и h — высота поднятия жидкости удельного веса ρ в цилиндрической капиллярной трубке радиуса r (рис 21), то при равновесии вес столба жидкости высотой h уравновешивается слагающими сил поверхностного натяжения, действующими по вертикальному направлению (вверх!). На каждую единицу длины периметра границы жидкость—стенка капилляра действует сила поверхностного натяжения σ, направленная под углом ϑ к образующей цилиндрического капилляра. Вертикальная слагающая этой силы выразится $\sigma\cos\vartheta$, и сумма слагающих, действующих по всему периметру $2\pi r$, будет равна $2\pi r\sigma\cos\vartheta$.

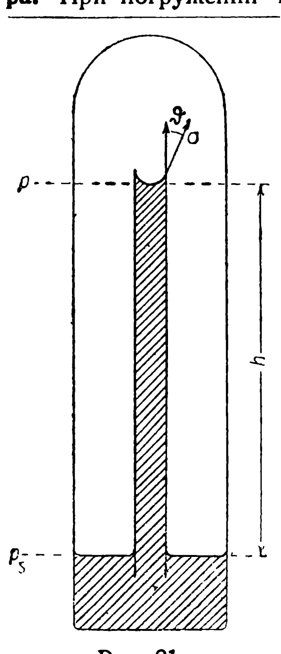


Рис. 21.

Эта сила и уравновешивает вес столба жидкости высотой h, равный $\pi r^2 \cdot h \cdot \rho$ (пренебрегая объемом мениска по сравнению с объемом столба жидкости высотой h). Условие равновесия выразится:

$$2\pi r\sigma\cos\vartheta = \pi r^2 \rho h, \qquad 176$$

или

$$h = \frac{2\sigma\cos\vartheta}{r\rho} = \frac{2\sigma B}{r\rho}, \qquad 176а$$

где $B = \cos\vartheta$ есть мера смачивания.

Если M — молекулярный вес жидкости и v — ее молекулярный объем, то:

$$\rho = \frac{M}{v}, \qquad 177$$

$$h = \frac{2\sigma v B}{Mr}. \qquad 176б$$

Согласно (176 б) находим для воды при полном смачивании: $B = 1$,

$$\sigma = 73\ \frac{\text{дины}}{\text{см}}, \quad \rho = 981\ \frac{\text{дина}}{\text{см}^3},$$

$$h_{см} = \frac{2\cdot 73\cdot 1}{981\cdot r} = \frac{0{,}15}{r},$$

откуда вычисляем высоты поднятия:

$r_{см}$	$h_{см}$
1	0,15
10^{-1}	1,5
10^{-3}	150
10^{-6}	150 000 = 1,5 *км*
$2 \cdot 10^{-7}$	750 000 = 7,5 « .

Таким образом в капиллярах с радиусом 10^{-6} *см*, примерно в сто раз превышающим размеры молекул, капиллярное поднятие достигло бы 1,5 *км* (при условии полного смачивания); капилляру с радиусом в $2 \cdot 10^{-7}$ *см* (в 20 диаметров молекул) отвечало бы поднятие столба воды на 7,5 *км*. Как раз поры подобных радиусов имеются в пористых сорбентах (уголь, силикагель).

Вообразим герметический сосуд, на дне которого имеется жидкость с погруженным в нее концом капилляра, стенки которого смачиваются жидкостью. Воздух из сосуда удален, и пространство над жидкостью заполнено только ее насыщенным паром (рис. 21). При постоянной температуре системы на уровне поверхности жидкости в сосуде давление насыщенного пара равно p_s; по мере удаления по вертикальному направлению вверх от поверхности давление пара будет падать согласно барометрической (гипсометрической) формуле (99), так как нижние слои пара сжимаются весом вышележащих слоев. На уровне h давление пара будет p, и это давление будет равно давлению насыщенного пара над мениском жидкости в капиллярной трубке, имеющего радиус кривизны $\bar{r}$. Очевидно, что упругость насыщенного пара в капилляре менее, чем давление насыщенного пара над плоской поверхностью жидкости ($\bar{r} = \infty$):

$$p < p_s^{*}. \qquad 178$$

Согласно барометрической формуле (если пар следует уравнению Клапейрона):

$$\ln \frac{p}{p_s} = -\frac{M}{RT} \cdot h, \qquad \text{(см. 99)} \qquad 179$$

где

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{p_s}{p}$$

и M — молекулярный вес ($M = M'g$, где M' — масса граммолекулы). Подставляя значение h из (176 б), находим уравнение, выражающее упругость насыщенного пара в цилиндрическом капилляре, как функцию радиуса ка-

---

* Если предположить, что $p = p_s$, то над плоской поверхностью жидкости давление пара будет равно давлению насыщенного пара + гидростатическое давление столба пара, простирающегося от поверхности жидкости до верха сосуда. Так как давление пара превышает упругость насыщенного пара, то пар будет конденсироваться на поверхности жидкости. Процесс конденсации закончился бы по достижении давления p_s, но это условие нарушит исходное предположение $p = p_s$. Поэтому наше допущение вызовет процесс изотермической перегонки пара с поверхности мениска жидкости в капилляре (испарение) на плоскую поверхность жидкости, налитую на дно сосуда (конденсация). Этот процесс сопровождался бы непрерывным подъемом жидкости в трубке под действием капиллярных сил по мере ее испарения. Затрачиваемая на подъем жидкости энергия не имеет источника; поэтому этот процесс термодинамически невозможен.

пилляра, величины смачивания и упругости насыщенного пара над плоской поверхностью жидкости (если пар подчиняется уравнению Клапейрона).

$$\ln\frac{p}{p_s}=-\frac{2\sigma vB}{RTr}, \qquad 180$$

$$p=p_s e^{-\frac{2\sigma vB}{RTr}}, \qquad 181$$

откуда:

$$r=\frac{2\sigma vB}{RT\ln\frac{p_s}{p}}. \qquad 182$$

Для капилляра с не слишком большим радиусом частное

$$\frac{r}{B}=\bar{r} \qquad 183$$

представляет собой радиус кривизны мениска жидкости в капилляре. Если сечение капилляра не цилиндрическое, то средняя (Гауссова) кривизна мениска выразится:

$$\frac{1}{\bar{r}}=\frac{1}{2}\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right), \qquad 184$$

где r_1 и r_2 — радиусы кривизны главных нормальных сечений поверхности мениска. Поэтому формулам (180)—(182) можно придать более общий вид:

$$\ln\frac{p}{p_s}=-\frac{2\sigma v}{RT\bar{r}}, \qquad (180\,а)$$

$$p=p_s e^{-\frac{2\sigma v}{RT\bar{r}}}, \qquad 181а$$

$$\bar{r}=\frac{2\sigma v}{RT\ln\frac{p_s}{p}}, \qquad 182а$$

где $\bar{r}$ — средний радиус кривизны поверхности мениска.

Для цилиндрического капилляра и случая полного смачивания согласно (183) и (184) ($r_1=r_2=r$) получим:

$$\bar{r}=r, \qquad 184\,а$$

т. е. средний радиус кривизны мениска совпадает с радиусом капилляра.

Строго говоря, последнее не вполне верно, так как радиус r (при принятых условиях) отличается от радиуса капилляра на толщину слоя смачивания (адсорбированного слоя пара, находящегося в равновесии с насыщенным паром жидкости), покрывающего внутреннюю поверхность капилляра. Весьма вероятно, что этот слой мономолекулярен, или во всяком случае состоит из немногих слоев молекул, поэтому эта поправка может приниматься в расчет только при радиусах капилляров в несколько десятков радиусов молекул.

Связь между упругостью насыщенного пара и кривизной поверхности была впервые выведена Томсоном*; Андерсон[117] вывел аналогичную зависимость для паров, не следующих уравнению Клапейрона.

$$\bar{r} = \frac{2\sigma v}{v_s p_s \ln \frac{p_s}{p}} = \frac{2\sigma \rho_s}{\rho p_s \ln \frac{p_s}{p}}. \qquad 185$$

В уравнении $\bar{r}$ — средний радиус кривизны мениска и v_s — молекулярный объем (ρ_s — плотность) насыщенного пара.

Очевидно, что

$$\frac{v}{v_s} = \frac{\rho_s}{\rho}.$$

Если пар следует уравнению Клапейрона, то $v_s \cdot p_s = RT$, и мы получаем, как частный случай, формулу (182 а).

Рассмотренные соотношения теряют смысл при радиусах капилляров сравнимых с размерами молекул (например $r = 3 - 5$ диаметров молекул), ибо в таких условиях понятие формы мениска не имеет смысла. Как показывают вычисления из опытных данных для $r = 1{,}2 \cdot 10^{-7}$ *см* (вода, спирт, бензол), рассмотренные формулы еще являются справедливыми.

В заключение мы приведем табл. 12, вычисленную Андерсоном (по формуле 185), в которой приведены зависимости упругости насыщенных паров воды, этилового спирта и бензола от радиусов капилляров (при полном смачивании).

34. Общая картина явления капиллярной конденсации. Для наиболее наглядного представления процесса капиллярной конденсации вообразим цилиндрический сосуд, снабженный поршнем и содержащий пар под весьма малым давлением. На дне сосуда находится l стеклянных капилляров (1, 2, ... $l - 1$, l) с различными радиусами порядка $10^{-7} - 10^{-5}$ *см*

$$(r_1 < r_2 < \ldots < r_l),$$

совокупность которых мы будем рассматривать в качестве сорбента. Температура сосуда поддерживается постоянной, предполагается полное смачивание жидкостью стенок капилляров.

При малых давлениях пара, далеких от состояния насыщения, происходит адсорбция пара на внутренней (в нашем случае и наружной) поверхности капилляров, причем образуется мономолекулярный адсорбированный слой с неполным покрытием поверхности адсорбированными молекулами. По мере повышения давления пара, осуществляемого путем опускания поршня, величина адсорбции, а следовательно, и степень покрытия поверхности возрастает. Наконец давление пара в сосуде достигает величины упругости насыщенного пара p_{s1} для самого узкого первого капилляра [согласно формуле (181), где $p_{s1} = p$], и пар, заполняющий первый капилляр, становится насыщенным. Дальнейшее опускание поршня вызывает конденсацию пара в капилляре при постоянном давлении $p_{s1} = \text{const}$; по завершении заполнения первого капилляра жидкостью давление пара в сосуде, в результате опускания поршня, вновь начинает возрастать до тех пор по-

* W. Thomson „Philos. Mag.“, **42**, 448 (1871).

Таблица 12

$t = 15^\circ$ С. Давление в 1 *мм* Hg эквивалентно 1 333,6 $\frac{дин}{см_2}$ (бар)

Вода $\sigma = 73{,}26\ \frac{эрг}{см^2}$ $\rho_s = 1{,}274\cdot10^{-5}\ \frac{г}{см^3}$ $\rho = 0{,}99913$ „ $p_s = 12{,}7$ *мм* Hg			Этиловый спирт $\sigma = 23{,}09\ \frac{эрг}{см^2}$ $\rho_s = 8{,}362\cdot10^{-5}\ \frac{г}{см^3}$ $\rho = 0{,}797$ „ $p_s = 32{,}6$ *мм* Hg			Бензол $\sigma = 29{,}51\ \frac{эрг}{см^2}$ $\rho_s = 2{,}609\cdot10^{-4}\ \frac{г}{см^3}$ $\rho = 0{,}884$ „ $p_s = 69{,}0$ *мм* Hg		
$r_{см}$	$p_{мм}$ Hg	$\frac{p}{p_s}$	$r_{см}$	$p_{мм}$ Hg	$\frac{p}{p_s}$	$r_{см}$	$p_{мм}$ Hg	$\frac{p}{p_s}$
$0{,}954\cdot10^{-7}$	4,0	0,315	$0{,}942\cdot10^{-7}$	10,0	0,307	$0{,}944\cdot10^{-7}$	6,0	0,087
$1{,}182\cdot10^{-7}$	5,0	0,394	$1{,}114\cdot10^{-7}$	12,0	0,368	$1{,}213\cdot10^{-7}$	10,0	0,145
$1{,}317\cdot10^{-7}$	5,5	0,433	$1{,}212\cdot10^{-7}$	13,0	0,398	$1{,}351\cdot10^{-7}$	12,0	0,174
$1{,}470\cdot10^{-7}$	6,0	0,472	$1{,}317\cdot10^{-7}$	14,0	0,430	$1{,}494\cdot10^{-7}$	14,0	0 203
$1\ 646\cdot10^{-7}$	6,5	0,511	$1{,}435\cdot10^{-7}$	15,0	0,460	$1{,}645\cdot10^{-7}$	16,0	0.222
$1{,}850\cdot10^{-7}$	7,0	0,551	$1{,}564\cdot10^{-7}$	16,0	0,491	$1{,}806\cdot10^{-7}$	18,0	0,261
$2{,}093\cdot10^{-7}$	7,5	0,590	$1{,}710\cdot10^{-7}$	17,0	0,522	$1{,}979\cdot10^{-7}$	20,0	0,290
$2{,}385\cdot10^{-7}$	8,0	0,630	$1{,}875\cdot10^{-7}$	18,0	0,552	$2{,}167\cdot10^{-7}$	22,0	0,319
$2{,}746\cdot10^{-7}$	8,5	0,670	$2{,}064\cdot10^{-7}$	19,0	0,584	$2{,}373\cdot10^{-7}$	24,0	0,348
$3{,}200\cdot10^{-7}$	9,0	0,708	$2{,}279\cdot10^{-7}$	20,0	0,614	$2{,}601\cdot10^{-7}$	26,0	0,379
$3{,}796\cdot10^{-7}$	9,5	0,748	$2{,}532\cdot10^{-7}$	21,0	0,645	$2{,}854\cdot10^{-7}$	28,0	0,406
$4{,}613\cdot10^{-7}$	10,0	0,787	$2{,}832\cdot10^{-7}$	22,0	0 675	$3{,}137\cdot10^{-7}$	30,0	0,435
$4{,}795\cdot10^{-7}$	10,5	0,828	$3{,}636\cdot10^{-7}$	24,0	0,737	$3{,}457\cdot10^{-7}$	32,0	0,464
$7{,}672\cdot10^{-7}$	11,0	0,867	$4{,}925\cdot10^{-7}$	26,0	0,798	$4{,}257\cdot10^{-7}$	36,0	0,512
$11{,}11\cdot10^{-7}$	11,5	0,906	$7{,}328\cdot10^{-7}$	28,0	0,860	$5{,}364\cdot10^{-7}$	40,0	0,580
$19{,}46\cdot10^{-7}$	12,0	0,945	$13{,}40\cdot10^{-7}$	30,0	0,922	$9{,}735\cdot10^{-7}$	48,0	0,695
$69{,}39\cdot10^{-7}$	12,5	0,985	$59{,}70\cdot10^{-7}$	32,0	0,982	$31{,}49\cdot10^{-7}$	56,0	0,813
∞ (плоская поверхность)	12,7	1,000	∞	32,6	1,000	∞	69,0	1,000

ка не сделается равным упругости насыщенного пара во втором капилляре p_{s2} и т. д. Таким образом мы будем иметь постепенное заполнение капилляров жидкостью вплоть до последнего l, и максимальная величина сорбции определится массой жидкости, заполняющей все капилляры*. В этом и состоит явление капиллярной конденсации. Необходимо отметить, что сорбция пара, т. е. его ожижение в капиллярах, происходит не под действием сил притяжения со стороны поверхности сорбента, а под действием капиллярных сил — сил взаимодействия между молекулами жидкости и молекулами пара, проявлению которых способствует большая кривизна (вогнутость) мениска жидкости в узких капиллярах. В этом и заключается основное отличие рассматриваемого явления от явления адсорбции.

Для разобранного воображаемого случая конденсации пара в капиллярах изотерма сорбции имеет ступенчатую форму, так как при заполнении

* Отвлекаясь от адсорбции пара на наружной поверхности капилляров, отсутствующей для пористых адсорбентов, поверхность которых представляет собой только внутреннюю поверхность пор.

какого-либо капилляра ожиженным паром давление пара не изменяется до окончания этого процесса, в течение которого величина сорбции растет при постоянном давлении. Напротив, у реальных сорбентов (уголь, силикагель) имеются поры (капилляры) всевозможных радиусов, ограниченные лишь верхним пределом (максимальным размером пор), поэтому изотерма капиллярной конденсации пористым сорбентом представляется нам как плавная непрерывная кривая.

Очевидно, что форма изотермы капиллярной конденсации тесно связана с характером пористости с о р б е н т а*. Это понятие характеризует с качественной и количественной стороны совокупность пор (капилляров) сорбента в отношении их роли в рассматриваемом явлении. Предположим для упрощения рассуждений, что поры сорбента имеют цилиндрическую форму и их поверхность вполне смачивается ожиженным паром. Пусть при равновесном давлении p максимальный радиус пор, в которых происходит капиллярная конденсация, равен r (p и r связаны формулой 181), и суммарный объем пор единицы массы сорбента, заполненных жидкостью, есть W. При увеличении равновесного давления p на Δp радиус пор, участвующих в капиллярной конденсации, возрастет на Δr, и объем жидкости, заполняющей поры, — на ΔW. Отношение $\frac{\Delta W}{\Delta r}$, в пределе представляющее собою производную $\frac{dW}{dr}$, является функцией радиуса и характеризует суммарный объем пор данного радиуса. Назовем производную:

$$w = \frac{dW}{dr} \qquad 186$$

диференциальным объемом пор сорбента, и уравнение

$$w = \varphi(r) \qquad 186\,\text{a}$$

уравнением объемной характеристики его пор**.

На рис. 22 изображена схематически объемная характеристика пор***, в простейшем случае имеющая форму выпуклой кривой, обладающей максимумом, отвечающим радиусу пор с наибольшим диференциальным объемом.

В самом деле, увеличение объема пор, заполненных жидкостью, при возрастании r на некоторую постоянную величину Δr графически выражается площадью заштрихованной (двойная штриховка) полоски $\varphi(r)\cdot\Delta r = \Delta w$, поэтому чем больший суммарный объем пор соответствует порам, радиус которых заключается в пределах

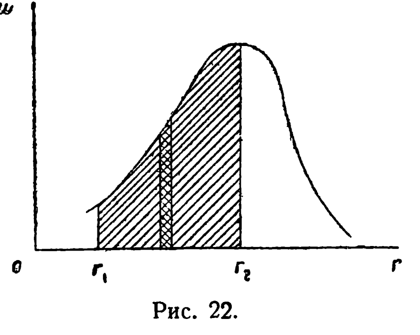


Рис. 22.

* Мы будем предполагать сорбент неизменяемым, т. е. что в процессе капиллярной конденсации не будет иметь место деформация его пор.

** Дубинин [417]).

*** После того как книга была слана в печать появилась работа Кубелка [45]), исследовавшего экспериментально характер пористости различных углей. Вычисляемые из его опытов объемные характеристики пор по форме близки к изображенной на рис. 22

от r до $r+\Delta r$, тем больший диференциальный объем имеют поры данного среднего радиуса. Среди пор сорбента порам некоторого радиуса будет принадлежать наибольший суммарный объем. Эти поры очевидно будут обладать наибольшим диференциальным объемом и характеризоваться максимумом кривой на рис. 22.

Объем жидкости W, сконденсировавшийся в результате сорбции пара в капиллярах, при равновесном давлении p будет равен суммарному объему пор, принимающих участие в капиллярной конденсации; он выразится:

$$W=\int_{r_1}^{r_2} w\, dr=\int_{r_1}^{r_2} \varphi(r)dr\ ^*, \qquad 187$$

т. е. площадью заштрихованной части плоскости, причем нижний предел интегрирования r_1 определится радиусом пор, проходимых для молекул пара, а верхний предел r_2 согласно формуле Томсона Андерсона (185), а также (183):

$$r_2=\frac{2\sigma v}{Bv_s p_s \ln \frac{p_s}{p}}, \qquad 188$$

где B — мера смачивания, равная косинусу краевого угла ($B=\cos\vartheta$). Необходимо заметить, что радиусы r_2 должны лежать в границах применяемости термодинамической формулы (188) (стр. 89). Кроме того сорбция пара в капиллярах с радиусом $r>r_1$, приближающимся к размерам молекул пара, не может рассматриваться как капиллярная конденсация пара, обусловливающаяся соответствующей кривизной мениска жидкости, так как в столь малых капиллярах, само понятие формы мениска теряет смысл. Но во всяком случае эти поры будут заполнены адсорбированными молекулами, и мы сделаем малую ошибку, предположив, что средняя объемная плотность молекул, наполняющих эти малые капилляры, немногим отличается от плотности жидкости (см. напр. теорию Поляни).

При увеличении равновесного давления p, как это следует из формулы (188), верхний предел интегрирования возрастает, и соответственно увеличивается заштрихованная площадь на рис. 22. При $p=p_s$ (p_s — упругость насыщенного пара при данной температуре) все доступные капилляры сорбента заполняются жидкостью, объем которой W_0 согласно (187) определится:

$$W_0=\int_{r_1}^{\infty} \varphi(r)dr. \qquad 189$$

Таким образом W_0 не вполне постоянная величина для различных паров, но в некоторой и вероятно небольшой степени изменяется от природы пара,

---

* Из выражения интеграла (взятого в неопределенном виде) следует $w=\frac{dW}{dr}$, т. е. что w является диференциальным объемом пор.

определяясь для данного сорбента наименьшим радиусом пор, доступных (проходимых) для его молекул *.

Для простоты картины явления мы рассматривали поры сорбента как цилиндрические капилляры, что не имеет места в действительности. Предполагая другую форму пор, например коническую, мы получим те же результаты; отличие будет заключаться только в том, что для рассмотренного идеализированного сорбента по мере увеличения равновесного давления мы имели постепенное заполнение капилляров по возрастающим радиусам. Напротив, для сорбента с порами конической формы будет происходить одновременное послойное заполнение частей объемов пор, радиусы которых удовлетворяют уравнению (188).

Если максимальная величина сорбции пара при равновесном давлении, равном упругости насыщенного пара, равна $a\frac{M}{г}$, то объем пор W_0, заполненных жидкостью, выразится:

$$\frac{a_s}{\rho_f'} = W_0, \tag{190}$$

где ρ_f' — средняя плотность жидкости в капиллярах сорбента. В первом приближении возможно считать ρ_f' равной плотности жидкости ρ_f при той же температуре и нормальном давлении.

$$W_0 = \frac{a_s}{\rho_f}. \tag{190a}$$

Полученное выражение вполне совпадает с выведенным из теории Поляни (см. 167а). Поэтому постоянство отношения $\frac{a_s}{\rho_f}$, удовлетворительно оправдывающегося на опыте табл. 10, не позволяет отдать предпочтение какой-либо одной из рассматриваемых теорий.

35. Экспериментальные основы теории капиллярной конденсации. Сорбция паров пористыми телами (главным образом гелями) в ряде весьма обширных исследований была изучена ван-Беммеленом и впоследствии Зигмонди и его учениками. В основном теория капиллярной конденсации была разработана Зигмонди; экспериментальные исследования Андерсона привели к количественной проверке некоторых следствий теории. На рис. 23 изображены изотермы сорбции силикагелем ** паров воды, этилового спирта и бензола. На оси абсцисс отложены давления паров в миллиметрах ртутного столба, на оси ординат—объемы в $см^3$ сорбированнго пара в жидком состоянии W единицей массы сидикагеля (в отличие от обычного способа выражения величины сорбции в молях на грамм). Под сорбированным количеством водяного пара *** подразумевается то количество воды, которое может быть удалено из геля при его высушивании над концентрированной серной кислотой. Оставшиеся в геле 5,5 весовых процентов воды могли быть удалены только при сильном прокаливании; вероятно эта вода находилась в геле в химически связанном состоянии.

---

* При $p = p_s$ все малые поры с радиусами $r \geq r_1$ заполнены жидкостью.

** Anderson [117].

*** В смысле капиллярной конденсации.

Кривые показывают, что по мере повышения давления пара величина сорбции возрастает и тем в большей степени, чем более давление пара приближается к упругости насыщения. Поэтому изотермы имеют вогнутую форму в области средних давлений. В точках O_3 изотерм пар является насыщенным, и все поры силикагеля заполнены жидкостью. Объемы жидкости, отвечающие точкам O_3 (т. е. на рис. 23 ординаты этих точек), практически одинаковы, чем вновь подтверждается справедливость формулы (190а). При десорбции пара (обратной отдаче сорбированного пара) в интервале изотерм $O_1 - O_3$ (для бензола $O_1 - O_2$) для одинаковых равновесных давлений, величины сорбции не совпадают с теми, которые наблюдаются при прямом течении процесса. Это явление, носящее название гистерезиса, в более резкой

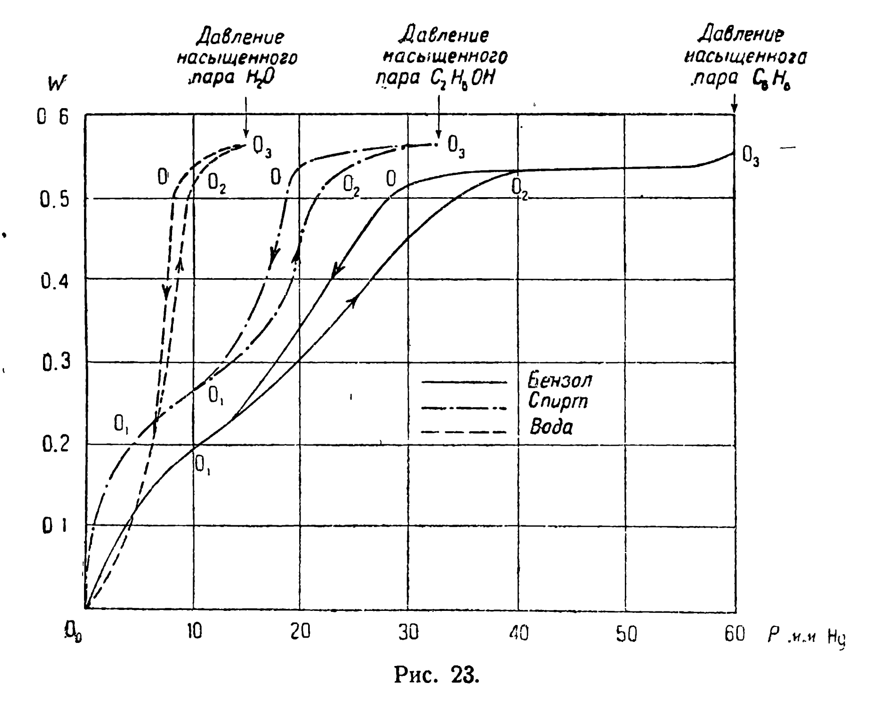


Рис. 23.

форме наблюдалось в опытах ван-Беммелена, которые производились в присутствии воздуха при атмосферном давлении. Андерсон работал с гелями, откаченными до 0,1 *мм* ртутного столба и наблюдал значительно меньшие величины площадей области гистерезиса ($O_1OO_3O_2O_1$). Впоследствии Мак-Гэвак и Пэтрик [122] доказали отсутствие явления гистерезиса при сорбции паров сернистого газа на силикагеле, воздух из которого был удален путем откачки высоковакуумным насосом. На рис. 24 изображена графически изотерма сорбции SO_2, полученная авторами в отсутствии воздуха; кружками обозначены экспериментальные точки, отвечающие прямому процессу (переходу от меньших равновесных давлений к большим), а крестиками — точки, соответствующие десорбции (обратному течению процесса). График указывает на отсутствие гистерезиса.

Напротив, в опытах сорбции SO_2 силикагелем, проведенных в присутствии воздуха, наблюдается характерное явление гистерезиса. Результаты

опытов сорбции смеси SO_2 и воздуха, имевшего давление 0,7 *мм* ртутного столба (рис. 25), вполне подтверждают эти соображения.

Итак в присутствии воздуха и, вероятно, вообще посторонних газов процесс капиллярной конденсации необратим в том смысле, что в области гистерезиса одному и тому же равновесному давлению соответствует не однозначная величина сорбции. Явление гистерезиса было объяснено Зигмонди. По Зигмонди [115]) стенки капилляров, содержащие адсорбированный воздух, хуже смачиваются жидкостью (ожиженным паром), чем стенки, лишенные газов. Поэтому в прямом течении процесса (при наполнении капилляров жидкостью) для капилляра некоторого размера средний радиус кривизны мениска $\overline{r_1}$ больше, чем в процессе десорбции при его опорожнении $\overline{r_2}$, так как стенки капилляра были смочены наполнявшей его жидкостью. Таким образом, наполнение и опорожнение капилляра жидкостью будет происходить при различных давлениях пара.

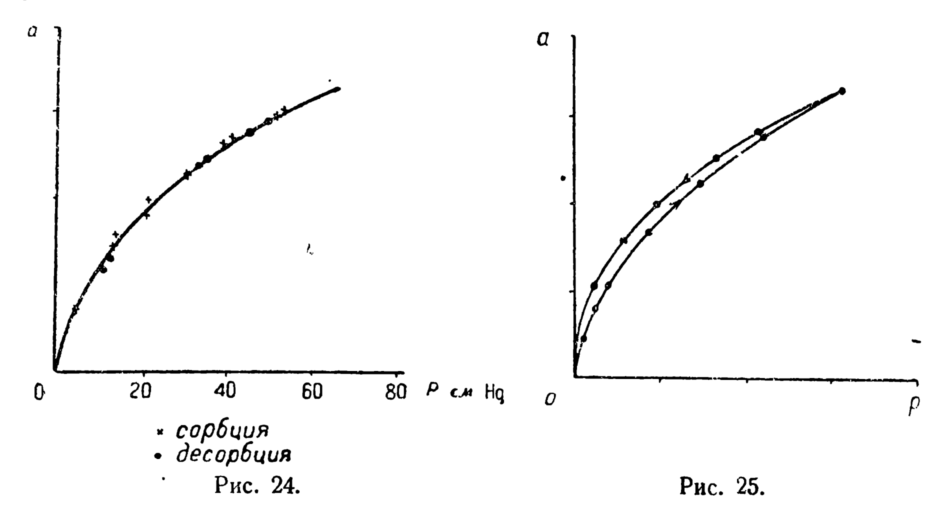


Рис. 24. Рис. 25.

С другой стороны, если $B_2 > B_1$, т. е. $\cos\vartheta_2 > \cos\vartheta_1$ *, то по формулам (183) и (185) для одного и того же равновесного давления пара p для первого и второго случая будем иметь $\overline{r_1} = \overline{r_2}$ и согласно (183) $\frac{r_1}{B_1} = \frac{r_2}{B_2}$ **, где r_1 и r_2 — радиусы капилляров. Так как по условию $B_2 > B_1$, то $r_2 > r_1$, т. е. при лучшем смачивании будут заполнены жидкостью капилляры сорбента большего радиуса (для одного и того же равновесного давления), что, очевидно, отвечает большей величине сорбции.

Во введении мы подсчитали высоту капиллярного поднятия жидкости в смачиваемых капиллярах, радиус которых соответствует размерам пор реального сорбента. Подсчет дал высоту столба жидкости порядка нескольких километров, поддерживаемую силами поверхностного натяжения. Если капилляр имеет малую длину, то стремление вогнутого мениска уменьшить

* ϑ_1 и ϑ_2 — краевые углы.

** Для цилиндрического капилляра.

свою поверхность, обусловливающее в достаточно длинном капилляре поднятие жидкости, создаст силу, действующую на поверхность жидкости и стремящуюся вытянуть ее из капилляра. Эта сила, отнесенная к единице сечения капилляра, будет представлять собой величину отрицательного давления жидкости, вызывающего уменьшение ее плотности. Стенки капилляра, напротив, будут испытывать действие противоположно направленных сил, обусловливающих их сжатие (рис. 26) *, т. е. деформацию скелета в случае эластичного геля.

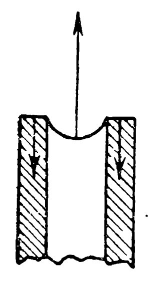


Рис. 26.

По Зигмонди отрицательное давление жидкости, заполняющей капилляры, способствует выделению пузырьков воздуха, вызывающих своеобразное оптическое явление помутнения кусочков геля в области гистерезиса. Сухой гель кажется совершенно прозрачным и остается таким же в обратимой области сорбции пара O_0O_1. Когда величина сорбции пара превысит сорбцию, отвечающую точке O_1, гель становится непрозрачным и напоминает по внешности кусочки мела, в точке O_2 гель вновь делается прозрачным. Аналогичное явление помутнения геля наблюдается и при десорбции в области изотермы OO_1. Точки O_1, O_2 (бензол) и O_3 носят название точек поворота.

Укажем на отличие в представлениях о состоянии жидкости, наполняющей капилляры сорбента, вытекающих из теории Поляни и теории капиллярной конденсации. По Поляни [34] жидкость, заполняющая поры сорбента, находится в сжатом состоянии, так как она представляет собой слой смачивания. (Согласно табл. 10, данной Поляни, объем слоя смачивания практически соответствует объему пор угля). Напротив, теория капиллярной конденсации приводит к заключению об отрицательном давлении жидкости в объеме пор (вне адсорбированного слоя).

При условии полного смачивания для определенного сорбента (т. е. при заданной характеристике пор) радиус пор, заполнение которых завершилось при данном равновесном давлении ** (точнее средний радиус кривизны мениска, совпадающий для цилиндрических капилляров с их радиусами), зависит только от общего объема жидкости, заполняющей поры сорбента. В опытах Андерсона точкам O_1 и O изотерм исследованных паров отвечает приблизительно одинаковый объем ожиженного пара (жидкости), заполняющего поры. Пользуясь формулой (185), Андерсон вычислил, согласно равновесным давлениям паров, отвечающим точкам O и O_1 изотерм, радиусы пор, точнее средние радиусы кривизны менисков силикагеля, применявшегося в его опытах. Результаты вычисления приведены в табл. 13, они могут быть непосредственно найдены из табл. 12 (стр. 90).

Таблица 13

	Средний радиус пор в *см*	
	для точки O_1	для точки O
Вода	$1{,}38 \cdot 10^{-7}$	$2{,}75 \cdot 10^{-7}$
Этиловый спирт	$1{,}21 \cdot 10^{-7}$	$2{,}59 \cdot 10^{-7}$
Бензол	$1{,}35 \cdot 10^{-7}$	$2{,}99 \cdot 10^{-7}$

* Zsigmondy [115].

** Максимальный радиус пор, заполненный жидкостью, при данном равновесном давлении.

Радиусы пор, вычисленные из опытов с различными парами, практически одинаковы, что служит количественным подтверждением теории.

Приведем также результаты подсчетов согласно опытам Броуна, исследовавшего изотермы сорбции водяных паров углем при различных температурах. Вычисления радиусов пор для одинаковых величин сорбции по формуле (188) ведутся вполне аналогично изложенным выше, но учитывается изменение поверхностного натяжения воды и упругости ее насыщенного пара от температуры *.

Результаты вычислений, приведенные в табл. 14, дают также практически одинаковые значения для радиусов пор при $a = \text{const}$ ($W = \text{const}$).

Таблица 14 **

Величина сорбции $a\ \frac{M}{г}$	Средние радиусы пор угля в *см*			
	90°	100°	110°	120°
$3{,}7 \cdot 10^{-3}$	—	$1{,}04 \cdot 10^{-7}$	$1{,}01 \cdot 10^{-7}$	$0{,}96 \cdot 10^{-7}$
$13{,}1 \cdot 10^{-3}$	—	$1{,}41 \cdot 10^{-7}$	$1{,}34 \cdot 10^{-7}$	$1{,}32 \cdot 10^{-7}$
$17{,}7 \cdot 10^{-3}$	$1{,}61 \cdot 10^{-7}$	$1{,}57 \cdot 10^{-7}$	$1{,}52 \cdot 10^{-7}$	$1{,}46 \cdot 10^{-7}$
$21{,}8 \cdot 10^{-3}$	—	$2{,}82 \cdot 10^{-7}$	$3{,}18 \cdot 10^{-7}$	$3{,}33 \cdot 10^{-7}$

Изложенные методы вычислений могут быть применены для решения обратной задачи — определения нижнего предела давления пара, отвечающего применимости основной формулы теории (185). Для этой цели необходимо иметь для данного сорбента ряд изотерм сорбции различных паров при одинаковой температуре, либо изотермы сорбции одного и того же пара при разных температурах. Вычисляя радиусы пор для одинаковых объемов сорбированных жидкостей $\frac{a}{\rho_f}$, мы должны при условии полного смачивания получить практически одинаковые радиусы пор для равных $\frac{a}{\rho_f}$, если формула (185) сохраняет свою справедливость.

36. Характеристическое уравнение капиллярной конденсации и вычисление (построение) объемной характеристики пор. Величина сорбции пара пористым сорбентом составляется из количеств пара, сконденсировавшегося в капиллярах сорбента, и количества пара, адсорбированного внутренней поверхностью пор, не принимающих участия в капиллярной конденсации. Для не слишком малых давлений пара вторая составляющая величина сорбции относительно мала. Пренебрегая ею по сравнению с величиной конденсации, мы получим объем сорбированной жидкости $W = \frac{a}{\rho_f}$, где a — величина сорбции и ρ_f — плотность жидкости. Согласно теории капиллярной конденсации, при условии полного смачивания, объем W есть функция

* Пренебрегая термическим расширением пор угля и сорбированной воды, а также изменением сжимаемости воды от температуры.

** По опытам Brown, „Phys. Rew.“, **17**, 700 (1921).

только радиуса пор (точнее среднего радиуса кривизны мениска жидкости в порах, заполнение которых закончилось *).

Пусть

$$a = \varphi(p) \tag{191}$$

уравнение изотермы капиллярной конденсации. Каждому равновесному давлению пара p, в пределах применимости формулы Томсона-Андерсона (185), соответствует радиус пор (средний радиус кривизны мениска), для которого пар при давлении p является насыщенным **.

По (185)

$$p = p_s e^{-\frac{2\sigma v}{v_s p_s \bar{r}}}. \tag{192}$$

Заменяя в уравнении изотермы (191) p через $\bar{r}$ согласно (192) и a через W, получим:

$$W = \psi(\bar{r}), \tag{193}$$

характеристическое уравнение капиллярной конденсации, не зависящие от природы сорбируемого пара (Мак-Гэвак и Пэтрик [122]). Очевидно это уравнение имеет смысл только для области капиллярной конденсации. Зная характеристическое уравнение для данного сорбента, возможно вычислить изотермы сорбции любого пара (при условии полного смачивания) путем замены $\bar{r}$ через p, пользуясь уравнением Томсона-Андерсона (для данного пара).

Согласно (187):

$$W = \int_{r_1}^{\bar{r}} w dr. \tag{187}$$

Путем диференцирования по верхнему (переменному) параметру находим:

$$\frac{dW}{d\bar{r}} = w \tag{194}$$

или

$$w = f(r), \tag{195}$$

т. е. объемную характеристику пор сорбента. Для вычисления достаточно иметь хотя бы эмпирическое уравнение изотермы сорбции пара.

Если уравнение изотермы неизвестно, то объемную характеристику пор легко построить, имея график изотермы, полученный из опыта. Для этой цели находим графически величину сорбции пара a и объем жидкости, заполняющей капилляры $W = \frac{a}{\rho_f}$ для некоторого давления пара p. Для давления пара $p + \Delta p$, где Δp — небольшое приращение, найдем объем $W + \Delta W$. Вычисляем по формуле Томсона-Андерсона радиусы пор, отвечающие давле-

* Т. е. наибольших по размеру пор из заполненных жидкостью.

** Порами этого радиуса в рассматриваемый этап завершается капиллярная конденсация.

ниям пара p и $p+\Delta p$ ($\bar{r}$ и $\bar{r}_1=\bar{r}+\Delta\bar{r}$). В первом приближении диференциальный объем w, отвечающий среднему радиусу $\bar{r}+\frac{1}{2}\Delta\bar{r}$, выразится:

$$w=\frac{\Delta W}{\Delta\bar{r}}, \tag{196}$$

и мы получим одну точку $\left(w,\ \bar{r}+\frac{1}{2}\Delta\bar{r}\right)$ уравнения характеристики пор. Аналогичным путем вычисляем ряд точек, по которым строим график уравнения $w=f(\bar{r})$.

*37. **Тепловой эффект капиллярной конденсации.** Вычислим по Гюккелю [36]) диференциальную изотермическую теплоту капиллярной конденсации q_{it} для случая обратимой сорбции пара (в отсутствии воздуха). Пользуясь соотношением (48а)

$$q_{it}=q_d+RT,$$

мы будем иметь возможность, согласно найденному выражению для q_{it}, вычислить диференциальную теплоту сорбции.

Предполагая общий случай неполного смачивания, обозначим через $\bar{r}$ средние радиусы кривизны менисков жидкости в порах сорбента.

Согласно уравнениям (84а) и (182а) имеем:

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_a=\frac{q_{it}}{RT^2}, \tag{84a}$$

$$\bar{r}=-\frac{2\sigma v}{RT\ln\frac{p}{p_s}}. \tag{182a}$$

Из (182а) получаем:

$$\ln p=\ln p_s-\frac{2\sigma v}{\bar{r}}\cdot\frac{1}{RT}, \tag{197}$$

откуда:

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_a=\frac{d\ln p_s}{dT}-\frac{1}{RT}\left[\frac{\bar{r}2\left(\sigma\frac{\partial v}{\partial T}+v\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)-2\sigma v\frac{\partial\bar{r}}{\partial T}}{\bar{r}^2}\right]+\frac{2\sigma v}{\bar{r}}\cdot\frac{1}{RT^2},$$

или

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_a=\frac{d\ln p_s}{dT}+\frac{2v}{\bar{r}RT^2}\left(\sigma-T\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)-\frac{2\sigma}{\bar{r}RT}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_a+\frac{2\sigma v}{\bar{r}^2RT}\left(\frac{\partial\bar{r}}{\partial T}\right)_a. \tag{198}$$

По уравнению Клаузиуса-Клапейрона

$$\frac{d\ln p_s}{dT}=\frac{\lambda}{RT^2}, \tag{199}$$

где λ — скрытая теплота конденсации пара над плоской поверхностью жидкости.

Подставляя (198) и (199) в формулу (84а), находим:

$$q_{it}=\lambda+\frac{2v}{\bar{r}}\left[\sigma-T\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_a\right]-\frac{2T\sigma}{\bar{r}}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_a+\frac{2T\sigma v}{\bar{r}^2}\left(\frac{\partial\bar{r}}{\partial T}\right)_a. \tag{200}$$

Так как $\bar{r}-\xi(a,T)$, то согласно (16)

$$\left(\frac{\partial\bar{r}}{\partial T}\right)_a=-\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_{\bar{r}}\left(\frac{\partial\bar{r}}{\partial a}\right)_T, \tag{201}$$

$$q_{it}=\lambda+\frac{2v}{\bar{r}}\left[\sigma-T\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_a\right]-\frac{2T\sigma}{\bar{r}}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_a-\frac{2\sigma v}{\bar{r}^2RT}\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_{\bar{r}}\left(\frac{\partial\bar{r}}{\partial a}\right)_T. \tag{202}$$

В случае полного смачивания $\bar{r}$ не зависит от T, и последний член выражения для q_{it} несколько преобразовывается.

Мы имеем:

$$W = \frac{a}{\rho_f} = a \cdot v,$$

где v — молярный объем жидкости, согласно чему

$$\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_{\bar{r}} = \left(\frac{\partial a}{\partial v}\right)_{\bar{r}} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{\bar{r}} = -\frac{W}{v^2}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{\bar{r}} = -\frac{a}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{\bar{r}}.$$

С другой стороны:

$$\frac{1}{\bar{r}}\left(\frac{\partial \bar{r}}{\partial T}\right)_a = \frac{1}{\bar{r}}\left(\frac{\partial \bar{r}}{\partial a}\right)_T \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_{\bar{r}} = \frac{a}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{\bar{r}} \cdot \frac{1}{\bar{r}}\left(\frac{\partial \bar{r}}{\partial a}\right)_T = \frac{a}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{\bar{r}} \left(\frac{\partial \ln \bar{r}}{\partial a}\right)_T.$$

Подставляя найденные значения производных в последний член (202), получаем выражение для обратимой изотермической теплоты сорбции при условии полного смачивания конденсированным паром (жидкостью) стенок пор.

$$q_{it} = \lambda + \frac{2v}{\bar{r}}\left(\sigma - T\frac{d\sigma}{dT}\right) + \frac{2T\sigma}{\bar{r}}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_a + \frac{2T\sigma a}{\bar{r}}\left(\frac{dv}{\partial T}\right)_{\bar{r}}\left(\frac{\partial \ln \bar{r}}{\partial a}\right)_T. \qquad 203$$

Получив значение q_{it}, легко найти согласно (48а) необратимую диференциальную теплоту капиллярной конденсации пара.

По (48а) имеем:

$$q_d = q_{it} - RT.$$

В табл. 15 приведено сравнение результатов вычисления q_d согласно (203), произведенных Гюккелем, и данных опыта, полученных Вильямсом для случая сорбции SO_2 углем *.

Таблица 15

$T = 263{,}2°$; $\lambda = 5960\ \frac{кал}{M}$

$a\ \frac{M}{г}$	калорий на моль					
	$\bar{r}$ см	$\frac{2v}{\bar{r}}\left[\sigma - T\frac{d\sigma}{dT}\right]$	$\frac{2T\sigma}{\bar{r}}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_a$	$\frac{2T\sigma a}{\bar{r}}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_a\left(\frac{\partial \ln \bar{r}}{\partial a}\right)_T$	q_d вычис.	q_d найд.
$19{,}0 \cdot 10^{-3}$	$35{,}1 \cdot 10^{-7}$	49	8	137	6138	6080
$18{,}3 \cdot 10^{-3}$	$8{,}71 \cdot 10^{-7}$	199	33	527	6653	6400
$16{,}6 \cdot 10^{-3}$	$3{,}88 \cdot 10^{-7}$	446	74	1049	7381	6960
$15{,}9 \cdot 10^{-3}$	$2{,}29 \cdot 10^{-7}$	755	124	1261	7852	7390
$15{,}3 \cdot 10^{-3}$	$1{,}58 \cdot 10^{-7}$	1093	188	1531	8396	7750
$14{,}4 \cdot 10^{-3}$	$1{,}14 \cdot 10^{-7}$	1524	251	1153	8386	7980

* Автору книги не удалось познакомиться с оригиналом работы Вильямса [Proc. Rog. Soc. Edinburgh, **31**, 161 (1916/17)], поэтому найденные на опыте значения q_d получены согласно кривой, построенной по опытным данным Вильямса и приведенной в книге Гюккеля на стр. 274.

Совпадение результатов вычислений и опыта следует признать удовлетворительным, так как при вычислениях предполагалось, что все сорбированное количество пара ожижается в порах. Если же приблизительно оценить величину адсорбции пара на поверхности пор, не принимающих участия в капиллярной конденсации и соответственно уменьшить a, то расхождение между опытом и теорией значительно уменьшится.

Теплота конденсации SO_2 над плоской поверхностью жидкости составляет $\lambda = 5950$ *кал/моль*. Заметим, что диференциальная теплота конденсации пара в порах угля тем более отличается от λ, чем меньше радиус пор.

***38. Основы электростатических представлений о силах, действующих между молекулами, и учения о полярных молекулах.** Согласно современным представлениям атомы и молекулы веществ представляют собой сложные электрические системы, состоящие из совокупности положительных (ядра) и отрицательных (электроны) зарядов, находящихся в относительном движении. В известном приближении динамическая картина молекулы может быть заменена статической, в которой рассматриваются средние положения („центры тяжести") положительных и отрицательных зарядов. Так, в простейшем случае атома водорода, представляемого как положительное ядро, вокруг которого по круговой орбите вращается с постоянной скоростью электрон, среднее положение электрона совпадает с центром орбиты, т. е. с точкой, в которой находится ядро, если атом не деформирован под действием поля сил.

Рис. 27.

В том случае, когда средние положения $+$ и $-$ зарядов нейтральной молекулы, находящейся вне действия электрических сил, не совпадают, то в статической схеме она может быть представлена в виде двух зарядов противоположного знака $+e$ и $-e$, расположенных на расстоянии l друг от друга (рис. 27). Электрическая система, изображенная на рис. 27, носит название диполя, поэтому рассматриваемую молекулу называют дипольной молекулой или сокращенно — диполем.

Будем предполагать, что расстояние между зарядами диполя не изменяется в поле сил (жесткий диполь). В однородном электрическом поле с напряжением E наша молекула будет испытывать действие пары сил, стремящейся повернуть молекулу по направлению поля. Если ϑ — угол между осью диполя l* и направлением поля, то момент пары сил выразится:

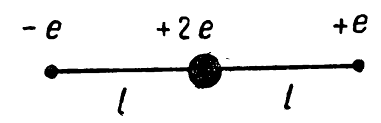
$$M = F\cos\left(\frac{\pi}{2} - \vartheta\right)\cdot l = eEl\sin\vartheta = m_0E\sin\vartheta, \qquad 204$$

где $F = eE$ — сила поля, действующая на каждый заряд e, и $m_0 = el$ — электрический момент диполя. Величина электрического момента диполя определяет не только момент силы, ориентирующий диполь, но и величину его потенциальной энергии U в электрическом поле. Легко доказать, что:

$$U = -m_0E\cos\vartheta. \qquad (205)$$

* Направление оси диполя считаем от — к + заряду.

Возможно представить себе молекулы, для которых средние положения + и — зарядов совпадают несмотря на то, что средние положения + и — зарядов для частей молекулы находятся на расстояниях сравнимых с размерами молекул. Две простейшие из подобных электрических систем, называемых квадруполями, изображены на рис. 28. Очевидно, что квадруполи не обладают дипольным моментом и суммарный эффект действия на них сил однородного электрического поля равен нулю.



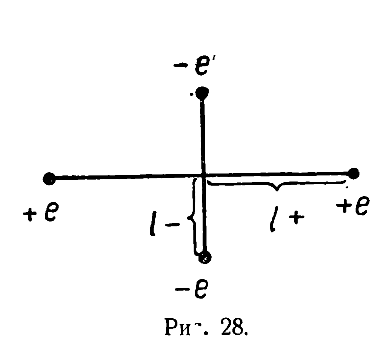


Рис. 28.

Только в неоднородном поле квадруполи будут испытывать либо притяжение, либо отталкивание. Мы ограничимся в дальнейшем рассмотрением исключительно дипольных молекул.

Молекулы, имеющие природный (перманентный) дипольный момент, носят название полярных молекул. Величина перманентного момента может изменяться в электрическом поле, вызывающем увеличение или уменьшение расстояния между зарядами диполя. Точно так же не обладающие перманентным моментом молекулы могут быть поляризованы в электрическом поле, раздвигающем + и — заряды, образующие молекулы. Такие молекулы носят название эластичных дипольных молекул, и момент молекулы называется возбужденным или индуцированным моментом.

Момент эластичного диполя прямо пропорционален напряжению поля:

$$m_\alpha = a_2 E. \qquad 206$$

Это легко показать на примере атома водорода, плоскость электронной орбиты которого смещена под действием поля параллельно самой себе на расстояние l (рис. 29) Если R — расстояние между + и — зарядами и ϑ — угол между линией R и плоскостью (радиусом) орбиты, то условием равновесия будет являться:

$$F = eE,$$

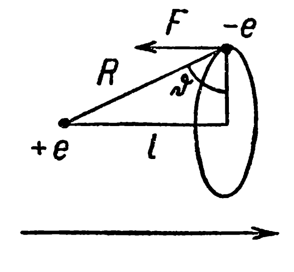
где F — слагающая силы притяжения между + и — зарядами атома по направлению поля.

Очевидно:

$$\frac{e^2}{R^2} \cdot \sin\vartheta = Ee; \quad \frac{e^2}{R^2} \cdot \frac{l}{R} = E \cdot e,$$

откуда:

$$m_\alpha = e \cdot l = R^3 E = \alpha_2 E.$$



Направление поля

Рис. 29.

Понятие дипольной молекулы тесно связано с явлением поляризации диэлектриков. Диэлектрик, помещенный в электрическое поле, для простоты направленное нормально к его поверхности, электризуется через влияние, и на его поверхности возникают так называемые фиктивные заряды. Явление электризации через влияние заключается в поляризации молекул под действием электрического поля, благодаря которой поверхность диэлектрика оказывается покрытойо дноименными зарядами (фиктивные заряды). Поверх-

ностная плотность фиктивных зарядов σ численно равна интенсивности поляризации диэлектрика I, представляющей собою электрический момент для единицы объема диэлектрика *. Интенсивность поляризации I связана с напряжением поля E и потоком индукции в диэлектрике $D = \varepsilon E$:

$$E = D - 4\pi I \text{ **}. \tag{207}$$

Рассмотрим несколько ближе явление поляризации диэлектрика. Если газ находится в электрическом поле, то любая его молекула испытывает действие сил не только со стороны внешнего поля, но и со стороны окружающих его молекул. Напряжение поля F, создаваемое в точке, где находится рассматриваемая молекула, складывается из напряжения внешнего поля E и напряжения поля, создаваемого окружающими молекулами. Это суммарное поле F вызывает ориентацию молекул газа и их дополнительную поляризацию, приводя к некоторой интенсивности поляризации в диэлектрике I. Интенсивность поляризации связана с напряжением поля F:

$$F = E + \frac{4}{3}\pi I. \tag{208 ***}$$

С другой стороны, средний момент молекулы (точнее средняя составляющая момента) по направлению поля выразится:

$$m = aF, \tag{209}$$

где a — поляризуемость молекулы диэлектрика, обусловливаемая как эффектом ориентации молекулы, так и ее индуцированным моментом. Если n_1 — число молекул в единице объема, то:

$$I = n_1 m = n_1 aF. \tag{210}$$

Согласно (207)

$$D = \varepsilon E = E + 4\pi I, \tag{211}$$

где ε — диэлектрическая постоянная. Исключая I из (210) и (211) получаем:

$$\frac{4}{3}\pi n_1 a = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}. \tag{212}$$

Умножая обе части на молярный объем $v = \frac{M}{d}$, где M — молекулярный вес, а d — плотность газа, имеем:

$$\frac{4}{3}\pi n_1 v a = \frac{M}{d}\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}. \tag{212a}$$

В формуле $n_1 v = N$ (число Авагадро) величина

$$\frac{4}{3}\pi N a = P_\varepsilon \tag{213}$$

* См. напр. Эйхенвальд, „Электричество", стр. 52, 1927.

** То же, стр. 54.

*** Вывод см. Debye, Polar molecules, New-York (1929) или то же, Leipzig (1929), русский перевод (1931).

называется молярной поляризацией.

$$P_{\varepsilon}=\frac{M}{d}\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \qquad 214$$

— уравнение Клаузиуса-Мазотти. Очевидно, что молярная поляризация P_{ε} может быть рассматриваема как мера среднего момента молекулы по направлению поля m, ибо она прямо пропорциональна величине m.

Уравнение Клаузиуса-Мазотти, строго говоря, применимо только для газов, разбавленных растворов в аполярных жидкостях и кристаллов кубической системы.

Согласно электромагнитной теории света диэлектрическая постоянная ε равна квадрату показателя преломления n:

$$\varepsilon=n^2\ *.$$

Заменяя ε через n в уравнении (214), получаем:

$$P_n=\frac{M}{d}\frac{n^2-1}{n^2+2} \qquad 215$$

— уравнение Лоренц-Лоренца. В этом случае P_n носит название молярной рефракции **.

Молярная рефракция соединения складывается аддитивно из рефракции атомов в него входящих (получается путем суммирования атомных рефракций, учитывая число атомов каждого элемента в молекуле). Формула (214), из которой выведена формула 215), не обладает этим свойством в полной мере (если молекулы имеют перманентный дипольный момент). Это расхождение объясняется тем, что электромагнитное поле света представляет собой быстропеременное поле. Эластичная поляризация молекул успевает следовать за изменением поля, а ориентация перманентных диполей совершенно не успевает следовать за изменением быстропеременного поля.

Условимся называть в дальнейшем поляризацию диэлектрика, вызванную ориентацией молекул, обладающих перманентными (природными) диполями, первым типом поляризации в противоположность второму типу, вызванному эластичными диполями, т. е. смещением зарядов в молекулах под действием поля. Суммарная поляризация измеряется молярной поляризацией P_{ε} согласно формуле (214). Величина молярной поляризации, обусловленной первым типом, уменьшается по мере повышения температуры, так как усиливающееся тепловое движение молекул расстраивает ориентацию перманентных диполей. Вычисления дают средний результирующий момент молекулы по направлению поля (за счет поляризации первого типа) ***:

$$m_1=\frac{Fm_0^2}{3kT}, \qquad 216$$

где $k=\frac{R}{N}$ и m_0 — перманентный момент молекулы. Таким образом момент m_1 обратно пропорционален абсолютной температуре.

* См. напр. Хвольсон, Курс физики, т. IV (2-я половина), стр. 460 (1915).
** Иногда называемой также молекулярной рефракцией.
*** См. Debye, цит.

Напротив, поляризация второго типа от температуры не зависит. Молярная поляризация P_ε является суммарным эффектом поляризации первого и второго типов:

$$P_\varepsilon = \frac{4}{3}\pi N\alpha = \frac{4}{3}\pi N(\alpha_1 + \alpha_2) = \frac{4}{3}\pi N\left(\alpha_1 + \frac{m_0^2}{3kT}\right). \qquad 217$$

Согласно формуле (217)

$$P_\varepsilon = a + b\cdot\frac{1}{T}, \qquad 217a$$

где

$$a = \frac{4}{3}\pi N\alpha_1 \quad \text{и} \quad b = \frac{4}{9}\frac{\pi N m_0^2}{k},$$

т. е. P_ε является линейной функцией обратной величины температуры. Откладывая на оси ординат значения P_ε, вычисленные по формуле (214) из измерений диэлектрических постоянных, а на оси абсцисс величины $\frac{1}{T}$, мы получаем прямую, угловой коэфициент которой равен b, а отрезок отсекаемой на оси ординат a. Таким путем возможно вычислить из опытных данных величины перманентного и индуцированного дипольных моментов. Формула (217) является основной для теории полярных молекул.

Обширный экспериментальный материал по определению перманентных дипольных моментов приведен в цитированной книге Дебая „Полярные молекулы“, которым мы и воспользуемся для табл. 16 и 17.

Дипольные моменты обычно измеряются в электростатических единицах; размерность единицы электрического момента в системе CGS выражается

$$(г^{\frac{1}{2}}\, см^{\frac{5}{2}}\, сек^{-1}).$$

Величина заряда e диполя является кратным заряда электрона $= 4{,}77\cdot 10^{-10}$ единиц количества электричества CGS $(г^{\frac{1}{2}}\, см^{\frac{3}{2}}\, сек^{-1})$, расстояние между зарядами имеет порядок размера молекулы $\sim 10^{-8}$ *см*. Поэтому ожидаемые величины дипольных моментов будут иметь порядок

$$m = e\cdot l = 4{,}77\cdot 10^{-10}\cdot 10^{-8} \sim 10^{-18}(г^{\frac{1}{2}}\, см^{\frac{5}{2}}\, сек^{-1}).$$

В табл. 16 (см. стр. 106) приведены величины природных моментов молекул газов и паров.

Из таблицы следует, что симметрично построенные молекулы газов и паров имеют дипольный момент, равный нулю (H_2, N_2, CH_4, CCl_4 и т. д.). В большинстве молекул, состоящих из трех атомов, эти атомы не расположены на прямой, а под некоторым углом друг к другу с вершиной угла в центральном атоме, например

O<(H, H),

а не

H — O — H,

Таблица 16

*Значком *) помечены средние цифры из измерений различных авторов*

Вещество	Хим. форм.	$m_0 \cdot 10^{18}$
Аргон	Ar	0
Водород	H_2	0
Азот	N_2	0
Хлороводород	HCl	1,03
Бромводород	HBr	0,78
Иодоводород	HY	0,38
Окись углерода	CO	0,121*)
Вода	H_2O	1,87
Сероводород	H_2S	1,10
Сернистый газ	SO_2	1,66*)
Закись азота	N_2O	0,249
Углекислота	CO_2	0,16*)
Аммиак	NH_3	1,49*)
Фосфористый водород	PH_3	0,55
Мышьяковистый водород	AsH_3	0,13 - 0,18
Метан	CH_4	0
Хлорметил	CH_3Cl	1,97
Дихлорметан	CH_2Cl_2	1,59
Хлороформ	$CHCl_3$	0,95
Четыреххлористый углерод	CCl_4	0
Этан	$CH_3 - CH_3$	0
Этилен	$CH_2 = CH_2$	0
Ацетилен	$CH \equiv CH$	0
α - бутилен	$CH_2 = C_3H_6$	0,37
Этиловый эфир	$C_2H_5—O—C_2H_5$	0,99
Этиловый алкоголь	C_2H_5OH	1,1

Исключение повидимому составляет CO_2, для которого измерения дают значения дипольного момента близкие к нулю. В табл. 17 приведены значения природных дипольных моментов, вычисленных согласно измерениям молярной поляризации веществ в разбавленных растворах аполярных растворителей.

Согласно табл. 17 практически аполярными являются симметрично построенные молекулы бензола, *р*-ксилола, гексана, сернистого углерода, четыреххлористого углерода и иодного олова. Однозамещенные бензола все нессиметричны и обладают природным дипольным моментом, возрастание величины момента соответствует порядку радикалов:

$$—CH_3,\ —COOH,\ —Cl,\ —OH \text{ и } —NO_2.$$

Из двузамещенных одинаковыми радикалами производных бензола *о*- и *м*-соединения полярны, напротив симметричное *р*-соединение аполярно (неполярно).

Необходимо заметить, что результаты измерений величины дипольных моментов в различных растворителях хорошо совпадают. Этот факт подтверждает реальность дипольного момента молекулы.

Величина дипольного момента определяет многие физико-химические свойства молекул. Чем более дипольный момент молекул, тем большие силы взаимодействия проявляются между ними, тем в большей степени молекулы

Таблица 17

Вещество	Химические формулы	Дипольные моменты $m_0 \times 10^{18}$, измеренные в растворах			
		C_6H_6	CCl_4	CS_2	Гексана
Бензол	C_6H_6	—	0,06	0,1	0,08
Толуол	$C_6H_5CH_3$	0,52	0,40	—	—
о-ксилол	$C_6H_4(CH_3)_2$	0,52	—	—	—
р-ксилол	"	0,06	—	—	—
Нитробензол	$C_6H_5NO_2$	3,90	—	3,89	3,89
о-динитробензол	$C_6H_4(NO_2)_2$	6,05	—	—	—
м- "	"	3,81	—	—	—
р- "	"	0,32	—	—	—
1-3-5-тринитробензол	$C_6H_3(NO_2)_3$	1,08	—	—	—
о-нитротолуол	$C_6H_4(CH_3)NO_2$	3,75	—	—	—
м- "	"	4,20	—	—	—
р- "	"	4,50	—	—	—
Бензойная кислота	C_6H_5COOH	1,0	—	—	—
Фенол	C_6H_5OH	1,70	—	1,63	—
Хлорбензол	C_6H_5Cl	1,52	—	1,52	1,55
Гексан	C_6H_{14}	0,05	—	0,08	—
Сернистый углерод	CS_2	0,06	—	—	0,08
Хлороформ	$CHCl_3$	1,10	1,15	—	—
Четыреххлористый углерод	CCl_4	0,00	—	—	—
Этиловый эфир	$(C_2H_5)_2O$	1,22	1,24	—	—
Иод	J	1,4	—	—	—
Иодное олово	SnJ_4	0	—	—	—
Перхлорат серебра	$AgClO_4$	4,70	—	—	—
Метилацетат	CH_3COOCH_3	—	1,67	—	—
Этилацетат	$CH_3COOC_2H_5$	—	1,74	—	—
Ацетон	$(CH_3)_2CO$	—	2,70	—	—
Этиловый алкоголь	C_2H_5OH	—	1,63	—	—
Изоамиловый алкоголь	$C_5H_{11}OH$	—	1,85	—	—
Нафталин	$C_{10}H_8$	—	—	0,69	0,72

жидкости ассоциированы (например молекулы воды). Напротив, для жидкостей с малым дипольным моментом или аполярных молекул мы имеем практическое отсутствие ассоциации молекул (четыреххлористый углерод, бензол и т. п.). Точно так же наибольшее поверхностное натяжение имеют сильно полярные жидкости, например вода.

*39. **Элементы электростатической теории адсорбции.** Мы попытаемся наметить некоторые наиболее важные моменты электростатических представлений об адсорбции. Количественная сторона теории наиболее разработана для адсорбции газов на поверхности гетерополярных кристаллов, где в целом ряде случаев возможно вычислить электрическое поле вблизи поверхности кристалла. Напротив, для гомеополярных кристаллов, решетка которых построена из атомов, встречаются большие трудности при вычислении поля у поверхности кристалла, так как теория гомеополярной связи еще недостаточно разработана. Для простоты мы рассмотрим вначале адсорбцию газа гетерополярными кристаллами.

Электростатическое поле вблизи поверхности гетерополярного кристалла обусловлено зарядами ионов, лежащих на поверхности кристалла. Так как последняя содержит равное количество положительных и отрицательных ионов, то в непосредственной близости к иону напряжение поля весьма велико; оно резко уменьшается по мере удаления от поверхности, главным образом по причине наложения полей соседних противоположно заряженных ионов.

Так для кристалла правильной системы типа хлористого натрия с расстоянием между соседними ионами порядка $2 \cdot 10^{-8}$ *см* напряжение электрического поля на расстоянии 10^{-8} *см* от иона составляет около $1{,}3 \cdot 10^{9}$ *вольт/см*. Это поле достаточно велико чтобы поляризовать молекулу газа и удержать ее вблизи поверхности кристалла.

Энергия молекулы газа, рассматриваемой как диполь с перманентным моментом m в электростатическом поле у поверхности кристалла, составляется из трех частей *:

1. энергия $U_{E\,m}$, которая зависит от напряжения поля E и ориентации диполя, составляющего угол ϑ между осью диполя и направлением поля. Согласно (205) величина этой энергии выражается:

$$U_{E,m} = - mE \cos \vartheta; \qquad 205$$

2. части $U_{E,\alpha}$, зависящей от поляризации молекулы в поле кристалла. Если α — поляризуемость молекулы, то вычисление дает:

$$U_{E,\alpha} = - \frac{\alpha}{2} E; \qquad 218$$

3. части U_1, обусловленной поляризацией ионов кристалла электрическим полем диполя. Величина этой энергии зависит от момента диполя; ею будет также обладать диполь у поверхности твердого тела, не создающей собственного электрического поля.

Величина и знак первой части энергии $U_{E,m}$ определяются ориентацией диполя. Если в простейшем случае положительный заряд диполя обращен по направлению к одноименно заряженному иону поверхности кристалла (положение a на рис. 30), то $\vartheta = \pi$ и $U'_{E,m} = + mE$. Положительный знак энергии указывает на отталкивание диполя от поверхности кристалла **. Напротив, противоположной ориентации диполя соответствует $\vartheta = 0$ и отрицательный знак энергии $U''_{mE,} = - mE$. В этом положении (b на рис 30) диполь притягивается к поверхности. Таким образом в зависимости от своей ориентации, соответствующей значениям ϑ, лежащим в пределах от 0 до 2π, диполь обладает в электростатическом поле, создаваемом поверхностью кристалла, либо положительной,

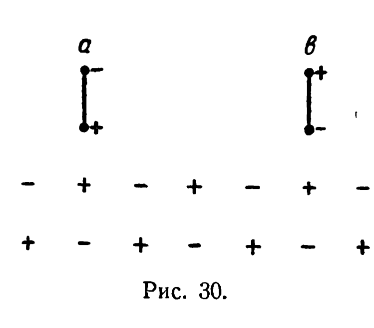


Рис. 30.

* Hückel [36]).

** Электростатическое поле у поверхности кристалла неоднородно; в той его точке, где изображен диполь — поле направлено нормально к поверхности. Это вытекает из соображений о симметрии поля.

либо отрицательной потенциальной энергией. Однако различные ориентации диполя неодинаково вероятны, и наиболее часто встречаются ориентации, которым соответствует меньшая энергия.

По принципу Максвелла-Больцмана относительная вероятность различных ориентаций (например двух рассмотренных крайних случаев) зависит от отношения разности энергии, отвечающей различным ориентациям, к средней энергии температурного движения. Если w' и w'' — вероятности ориентации диполя, характеризующиеся энергиями $U' = + mE$ и $U'' = - mE$, то согласно (96а)

$$\frac{w''}{w'} = e^{-\frac{U''-U'}{kT}}, \qquad 219$$

где $k = \frac{R}{N}$. Подставляя в (219) значения энергии, находим:

$$\frac{w''}{w'} = e^{\frac{2mE}{kT}}. \qquad 219a$$

Так как правая часть (219а) более единицы (для конечной температуры), то $w'' > w'$, т. е. ориентации диполей, отвечающие притяжению к поверхности, более вероятны. Если учесть всевозможные ориентации диполей у поверхности кристалла, приняв во внимание соответствующие им вероятности, то в среднем энергия $\overline{U}_{E,m}$ отрицательна по знаку. Необходимо заметить, что по мере повышения температуры вероятности различных ориентаций стремятся приблизиться друг к другу; при весьма высокой температуре все ориентации диполей равновероятны. Таким образом средняя энергия $\overline{U}_{E,m}$ зависит от температуры.

Вторая часть энергии $U_{E,\alpha}$ также отрицательна по величине и независима от направления поля E и ориентации диполя. Она определяется согласно (218) напряжением поля и поляризуемостью молекулы. $U_{E,\alpha}$ независима от температуры *.

Третья часть энергии U_1 определяется поляризуемостью иона a_i, вблизи которого расположен диполь, и напряжением поля E_D, создаваемого диполем в той точке, где расположен ион:

$$U_1 = -\frac{a_i}{2} E_D. \qquad 220$$

Следовательно энергия отрицательна; более детальный анализ показывает, что U_1 возможно рассматривать как не зависящую от температуры **.

Полная средняя энергия молекулы слагается из суммы средних значений перечисленных энергий:

$$U = \overline{U}_{E,m} + \overline{U}_{E,\alpha} + \overline{U}_1. \qquad 221$$

Она отрицательна по величине, определяется положением молекулы в электростатическом поле поверхности твердого тела (так как E есть функция координат поля) и зависит (через член $\overline{U}_{E,m}$) от температуры. Энергия U представляет собой потенциал поля адсорбента в рассматриваемой точке, отнесенной к одной молекуле газа.

* Если напряжение поля E не зависит от температуры.
** Hückel [36]), стр. 123.

По вычислениям Гюккеля энергия U, отнесенная к 1 молю, для молекулы газа с моментом $m = 10^{-18}$ электростатических единиц, находящейся на расстоянии $x = 2{,}8 \cdot 10^{-8}$ от поверхности кристалла NaCl, составляет $U = -3137$ *кал/моль*, отдельные ее части имеют величины:

$$\overline{U}_{E,m} = -2530 \text{ кал/моль}; \quad \overline{U}_{E,\alpha} = -448 \text{ кал/моль и } \overline{U}_1 = -159 \text{ кал/моль}.$$

Необходимо заметить, что при уменьшении расстояния x часть $U_{E,\alpha}$ резко возрастает и становится большей, чем $\overline{U}_{E,m}$ *.

Аналогичные соображения могут быть развиты и для адсорбции квадрупольных молекул, не обладающих способностью ориентироваться в электрическом поле. Поэтому первый член $\overline{U}_{E,m}$ в выражении для полной энергии U пропадает, остальные члены в общем сохраняют свое значение.

Мы рассмотрели простейший случай адсорбции дипольных молекул на поверхности кристалла, — случай, в котором электрическое поле вблизи поверхности создается свободными зарядами (ионами). Поле гомеополярного кристалла, т. е. кристалла, построенного из атомов или молекул, создается молекулами, рассматриваемыми как диполи (или квадруполи и т. п.). Это поле является более слабым и более резко убывает по мере удаления от поверхности. С качественной стороны все соображения, высказанные выше, сохраняют свою справедливость и для данного случая.

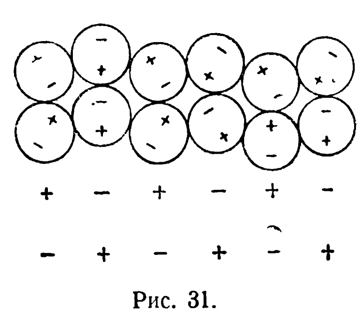


Рис. 31.

Изложенные электростатические представления весьма наглядно объясняют образование полимолекулярных слоев при адсорбции паров вблизи их состояния насыщения. Воспользуемся вновь простейшей моделью поверхности адсорбента, рассматриваемой как гетерополярный кристалл. Поверхность кристалла покрыта прочно удерживаемым мономолекулярным слоем пара (рис. 31)**, молекулы которого поляризованы и следовательно обладают бо́льшими дипольными моментами, чем свободные молекулы. Поэтому притяжение между молекулами первого адсорбированного слоя и свободными молекулами будет большим, нежели между обеими свободными молекулами. Это обстоятельство, а также некоторое незначительное поле адсорбента, проявляющееся на расстояниях, больших диаметра молекул, приведет к удерживанию молекул пара полем адсорбированного первого слоя, т. е. к образованию второго и т. д. слоев, ранее чем свободные молекулы получают возможность быть удержанными друг около друга (когда пар станет насыщенным) в процессе конденсации во всем объеме пара.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 2.

7. **Barewald,** *Адсорбция газов углем при низких температурах.* „Ann. der Phys.“, **23,** 84 (1907). 8. **Bemmelen,** *Адсорбция,* Дрезден, 1910. 9. **Eucken,** *К теории адсорбции,* „Verh. Dtsch. Phys. Ges“, **16,** 349 (1914). 10. **Polanyi,** *Адсорбция газов (паров) твердыми нелетучими адсорбентами,* „Verh. Dtsch. Phys. Ges“ **16,** 1012 (1914). 11. **Polanyi,** То же, „Verh. Dtsch. Phys. Ges“, **18,** 55 (1916). 12. **Langmuir,** *Испарение, конденсация, отражение* (Reflexion) *молекул и механизм адсорбции,* „Phys. Rew“, **8,** 149 (1916). 13. **Langmuir,** *Адсорбция газов на плоских поверхностях стекла, слюды и платины,* J. „Am. Ch. Soc.“, **40,** 1361 (1918). 14. **Po-**

* Hückel [36]), стр. 126.

** Рисунок заимствован из книги Гюккеля [36]).

lanyi, *Новое в области адсорбции и природы адсорбционных сил,* „Z. Elektr", **26,** 370 (1920). 15. **Berenyi,** *Экспериментальная проверка теории адсорбции Поляни,* „Z. Phys. Ch.", **94,** 628 (1920). 16. **Polanyi,** *Адсорбция газов твердыми телами,* „Festschrift der Kaiser-Wilchelm Gesellsch.", стр. 171 (1921). 17. **Harrison,** *Электрическая теория адсорбции,* „Trans. Farad. Soc.", **16,** 116 (1921). 18. **Berenyi,** *Экспериментальная проверка теории адсорбции Поляни,* „Z. angew Ch.", **35,** 1 (1922). 19. **Eucken,** *Теория адсорбционных процессов,* „Z. Elektroch.", **28,** стр. 6, 257 (1922). 20. **Henry,** *Кинетическая теория адсорбции,* „Phil. Mag.", **44,** 689 (1922). 21. **Berenyi,** *Новые вычисления в области адсорбции газов,* „Z. Phys. Ch.", **105,** 55 (1923). 22. **Herzfeld,** *К кинетической теории уравнения изотермы Гиббса,* „Z. Phys. Ch.", **107,** 74 (1923). 23. **Ильин,** *К общей теории сорбционных явлений,* „Z. Phys. Ch.", **107,** 145 (1923). 24. **Тарасов,** *Об электрической природе адсорбционных сил,* „Phys. Ztschr.". **25,** 369 (1924). 25. **Френкель,** *Теория адсорбции и смежных явлений,* „Z. Phys. Ch.", **26,** 117 (1924). 26. **Ильин,** *Электрическая теория адсорбции,* „Z. Phys.", **33,** 435 (1925). 27. **Ильин,** *Адсорбционные силы и их электрическая природа,* „Phil. Mag.", **50,** 1144 (1925). 28 **Ильин,** *Адсорбируемость газов и поверхностная энергия твердых тел,* „Z. Phys. Ch.", **116,** 431, (1925). 29. **Jaquet,** *Теории адсорбции газов,* „Forschr. d. Chemie, Physik und Phys. Chem.", **18,** 1 (1925). 30. **Mc. Bain,** *Теории адсорбции и техника адсорбционных измерений,* „Nature", **117,** 550 (1926). 31. **Magnus,** *Кинетическая теория адсорбции газов,* „Z. anorg. Ch.", **158,** 67 (1926). 32. **Palmer,** *Экспериментальная проверка дипольной теории адсорбции,* „Proc. Roy. Soc. London", **115,** 227 (1927). 33. **Семенченко,** *Общая теория адсорбции и процессов распределения,* „Z. Phys. Ch.", **129,** 176 (1927). 34. **Goldman und Polanyi,** *Адсорбция паров углем и термическое расширение слоя смачивания,* „Z. Phys. Chem.", **132,** 321 (1928). 35. **Magnus,** *Дипольная природа адсорбируемых газовых молекул,* „Z. Elektroch.", **34,** (1928). 36. **Hückel,** *Адсорбция и капиллярная конденсация.* Монография, Лейпциг (1928). 37. **Polanyi,** *Основы потенциальной теории адсорбции,* „Z. Elektroch.", **35,** 431 (1929). **Ильин,** *Молекулярные силы и их электрическая природа.* Монография. Москва, (1929). 39. **Blüch und Stark,** *Адсорбция.* Монография. Braunshweig, (1929). 40. **Семенов,** *Теория конденсации и адсорбции,* „Z. Phys. Ch. A.", **7,** 471 (1930). 41. **London und Polanyi,** *О природе адсорбционных сил,* „Naturwiss.", **18,** 1009 (1930). 42. **Kar und Ganguli,** *Электрическая теория адсорбции,* „Z. Phys.", **66,** 441 (1930); **66,** 704 (1930). 43. **Freundlich unter Mitwrk. von Bikerman,** *Капиллярная химия.* Лейпциг (1930. 44. **Taylor,** *Энергия активации (молекул газа) в адсорбционных процессах,* „J. Am. Ch. Soc.", **53,** 578 (1931). 45. **Kubelka,** *Изотермы сорбции паров и субмикроскопическая структура углей,* „Koll. Zt.", **55,** 129 (1931).

---

3 ГЛАВА

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОРБЦИИ ГАЗОВ И ПАРОВ

40. Методы исследования адсорбции газов. Мы ставим себе задачу ознакомиться с принципами важнейших методов измерения адсорбции газов и отдельными примерами иллюстрировать их практическое осуществление.

Конечной целью всестороннего экспериментального исследования адсорбции газов является составление согласно результатам опыта термического уравнения адсорбции или проверка выведенного теоретически; параллельные измерения тепловых эффектов процесса дают возможность охарактеризовать энергетическое уравнение адсорбции. Обычно на опыте исследуется зависимость величины адсорбции от изменения какого-либо одного параметра, в большинстве случаев давления при неизменной температуре, так как постоянство последней значительно легче осуществимо на практике. Как мы убедились ранее (стр. 21), семейство изотерм адсорбции вполне характеризует термическое уравнение адсорбции в исследованных интервалах изменения параметров.

Важнейшие методы измерения адсорбции газов * могут быть разбиты на две группы:

1. Манометрические методы, в которых измеряется равновесное давление газа, а величина адсорбции вычисляется согласно газовым законам по известному объему прибора и температуре.

2. Методы, в которых величина адсорбции определяется по увеличению веса адсорбента, а давление и температура измеряются непосредственно.

Необходимо несколько остановиться на подготовке адсорбента к исследованию адсорбции газов (паров), имеющей общее значение для всех методов. До опыта адсорбент обычно находится в равновесии с воздухом и содержит на своей поверхности адсорбированные газы. Последние должны быть удалены возможно более совершенно, так как иначе будет исследоваться не адсорбция определенного газа, а адсорбция смеси газов. В старых работах этому обстоятельству не уделялось должного внимания, поэтому результаты этих исследований в значительной степени обесценены.

Для удаления адсорбированных газов (обезгаживание адсорбента) производится откачивание газов из сосуда с адсорбентом высоковакуумными насосами, дающими разрежение до 10^{-6} *мм* ртутного столба, проводимое при одновременном нагревании адсорбента до 300—1000° Ц, в зависимости от материала адсорбента и стенок сосуда. Однако несмотря на длительную откачку не удается полностью осуществить обезгаживание адсорбента. Тогда применяют вытеснение адсорбированных газов путем повторной адсорбции исследуемого газа, проводимой по охлаждении адсорбента, и последующей откачки при нагревании. Такая обработка адсорбента, повторенная несколько раз, приводит к практически совершенному удалению посторонних газов с его поверхности.

В качестве примера установки, основанной на манометрическом методе, мы рассмотрим прибор Титова [49]), изображенный на рис. 32. Он состоит

---

* Описание некоторых методов имеется: Котюков, Физическая химия, Томск, 1930, стр. 392—398; Krczil, Untersuchung und Bewertung technischer Adsorptionsstoffe. Leipzig, 1931, стр. 149—155 и в оригиналах работ (см. список литературы).

из газометра g, газовой бюретки r_2 и r_3 *, служащей для измерения объемов, открытого манометра r_1 и сосуда V, содержащего адсорбент. Отводная трубка P соединена с высоковакуумным насосом, осушительные склянки T наполнены фосфорным ангидридом. Двухходовой кран h_1 соединяет газовую бюретку либо с газометром g, либо с сосудом V; будучи повернут на $\frac{1}{4}$ оборота, он закрывает герметически трубку. Перед началом опыта сосуд, содержащий уголь, нагревается до 400—450° при одновременной откачке высоковакуумным насосом, длящейся 4—5 час. (при закрытом кране h_1). По завершении откачки кран h_2 закрывается, и трубка r_4 заполняется ртутью (ртутный запор). Сосуд помещается в термостат, кран h_1 соединяет бюретку и газометр, и некоторый объем газа засасывается из газометра в бюретку. Кран h_1 закрывается, уравниванием высот ртути в бюретке и манометре объем газа приводится к атмосферному давлению и по шкале отсчитывается величина объема газа.

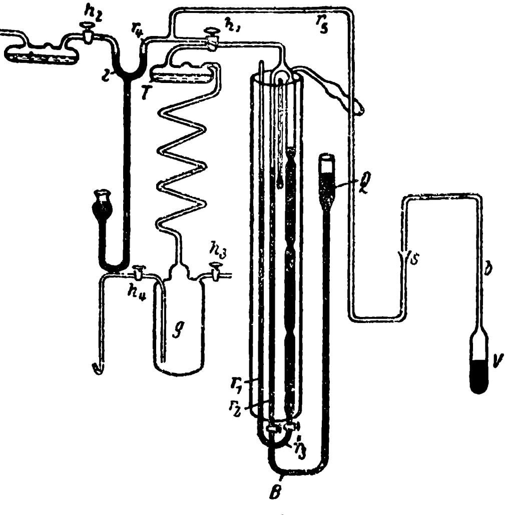


Рис. 32.

Путем поворачивания крана h_1, соединяющего сосуд V и бюретку, газ получает доступ в сосуд V, где и происходит процесс адсорбции. Равновесное давление газа отсчитывается по трубке r_2, сравнивая уровни ртути в r_1 и r_2. Таким путем получаем одну точку изотермы. Вводя вновь некоторую порцию газа в сосуд V, наблюдаем адсорбцию при большем давлении и т. д.

Метод сорбционных весов Мак-Бэна-Бакра ** дает возможность определять величину адсорбции газа (при относительно больших давлениях) путем непосредственного измерения увеличения веса адсорбента. На рис. 33 изображены сорбционные весы; рис. 34 содержит общую схему установки для измерения адсорбции газов при давлениях до 60 атмосфер ***. Сорбционные весы состоят из пружинки, сделанной из тончайшей кварцевой нити ($d \approx 0,1$ *мм*), подвешенной в толстостенной стеклянной трубке. К нижнему концу пружины прикреплена чашечка из платиновой фольги, содержащая определенную навеску адсорбента. Обезгаживание адсорбента производится путем откачки прибора высоковакуумным насосом через трубку M и нагревания области B трубы до 450—500° с последующим охлаждением, обработкой угля газом, входящим в прибор из бомбы E через

Рис. 33.

* Трубка r_2 служит для отсчета объема газа.
** Mc. Bain and Bakr, „J. Am. Ch. Soc.", 48, 690 (1926).
*** Mc. Bain and Britton (1930)

трубку F, повторным нагреванием и откачкой. По завершении откачки трубка L отпаивается. Перед опытом конец трубы, заключающий чашечку с адсорбентом, помещается в термостат. Из бомбы E в промежуточный баллон D вводится некоторое количество газа; при закрытом вентиле V_1 открывают вентиль V_2 и по установлении адсорбционного равновесия измеряют величину адсорбции по растяжению кварцевой пружинки, наблюдаемому при помощи катетометра, и равновесное давление газа по манометру K. Далее давление в баллоне D повышается и наблюдается величина адсорбции при большем давлении и т. д.

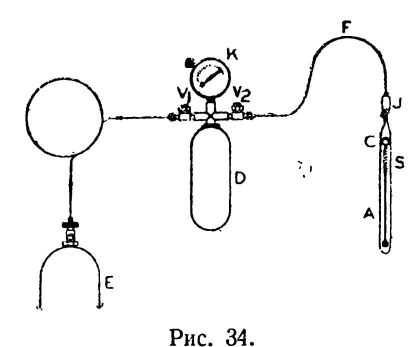


Рис. 34.

Измерение скорости адсорбции легко осуществимо в описанных установках путем измерения давления или привеса адсорбента в зависимости от времени, с момента начала опыта до достижения адсорбционного равновесия. Однако во многих случаях адсорбционный процесс протекает столь быстро, что приходится применять методы автоматической записи течения процесса во времени. В качестве манометра для этой цели служит стеклянный колокол, соединенный с адсорбционной установкой, дно которого представляет собой тонкую металлическую мембрану, снабженную зеркальцем. Луч света падает на зеркальце и отражается на фотографическую пластинку, двигающуюся с известной скоростью. Таким образом на фотографической пластинке записывается изменение давления в приборе в течение адсорбционного процесса, по которому легко вычисляется величина адсорбции для различных моментов времени *.

41. Методы исследования сорбции паров. Важнейшие методы измерения сорбции паров могут быть разбиты на три группы:

1. Манометрические методы (стр. 112).

2. Методы, в которых величина сорбции пара определяется по привесу сорбента.

3. Методы, в которых величина сорбции определяется путем взвешивания ожиженного пара, отогнанного из сорбента.

Необходимо отметить, что при изучении сорбции паров предварительное обезгаживание сорбента имеет исключительное значение, так как адсорбированные газы ухудшают условия смачивания поверхности сорбента ожиженным паром (при капиллярной конденсации) и вызывают необраткмость сорбционного процесса (явление гистерезиса).

Манометрические методы исследования сорбции паров почти ничем не отличаются от аналогичных методов исследования газовой адсорбции. Конструктивные изменения приборов состоят в замене кранов на ртутные запоры, так как органические пары действуют на смазку кранов. Эти методы применимы главным образом для интервала давлений, лежащего далеко от упругости насыщенного пара.

В качестве примера второй группы методов мы рассмотрим прибор Зигмонди, Бахмана и Стевенсона [116]), изображенный на рис. 35. Прибор состоит из сосуда a, снабженного закрытым ртутным манометром m и со-

* Freundlich-Bickerman, Kapillarchemie, стр. 150.

держащего раствор с определенной упругостью пара. При помощи кранов h_1 и h_3 сосуд *a* может быть соединен с колбочкой *n*, содержащей сорбент *. Откачка газа из сорбента ведется через трубку *P*, отделяемую краном h_2 от прибора. В качестве растворов с определенной упругостью пара применяются: при исследовании сорбции водяных паров растворы серной кислоты различных концентраций, паров спирта — спирто-глицериновые растворы и паров бензола — растворы бензола в парафиновом масле. Перед началом опыта сосуд *a* наполняется раствором с определенной упругостью исследуемых паров, и в колбочку *n* помещается навеска сорбента. При закрытом кране h_3 и открытых h_1 и h_2 производится откачка воздуха из сосуда *a*; по завершении откачки кран закрывается и откачивается воздух из колбы *n*. Открывая краны h_1 и h_3 (при закрытом кране h_2), мы осуществляем сорбцию пара при давлении пара, указываемом манометром *m*. Через некоторый промежуток времени краны h_1 и h_2 закрываются, колбочка *n* отсоединяется от прибора и взвешивается. Величина сорбции определяется по привесу сорбента. Присоединяя вновь колбочку *n* к прибору и откачивая воздух из трубки, соединяющей краны h_1, h_2 и h_3, закрыв кран h_2 и открыв краны h_1 и h_3, мы вновь продолжаем опыт. Состояние сорбционного равновесия будет иметь место по достижении постоянства веса сорбента. Таким образом получаем точку изотермы. Для определения величины сорбции при другом давлении пара необходимо сменить раствор в сосуде *a* на новый, имеющий желаемую упругость пара. В течение всего опыта температура прибора поддерживается постоянной.

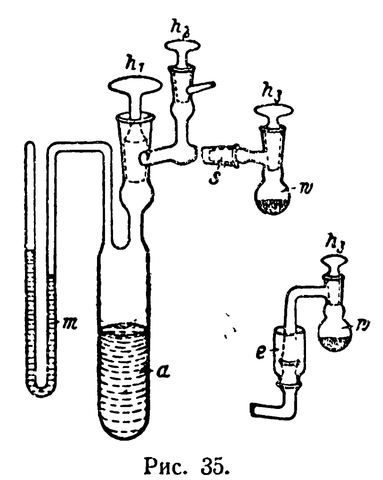


Рис. 35.

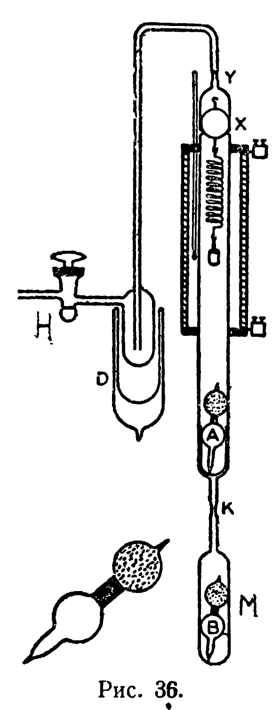


Рис. 36.

Недостатком описанного метода является несовершенное обезгаживание раствора и сорбента, приводящее к частичной необратимости сорбционного процесса (явление гистерезиса).

Более совершенным является метод сорбционных весов Мак-Бэна; на рис. 36 изображен прибор, приспособленный для исследования сорбции паров **.

Как видно из рисунка, часть стеклянной трубы, содержащая сорбционные весы и чашечку с сорбентом, находится в оболочке, нагреваемой электрическим током. Через трубку *Y* осуществляется откачка высоковакуумным насосом; на дне стеклянной трубы и

* При опытах с парами, действующими на смазку кранов, колбочка *w* присоединяется к прибору при помощи ртутного затвора *e* (см. правую часть рисунка).

** Mc. Bain, Lucas and Chapman [156]).

соединенного с нею сосуда *M* находится по ампуле *A* и *B*, состоящих из тонкостенной части, наполненной обезгаженной жидкостью, сорбция пара которой будет исследоваться, и толстостенной части с железными опилками (на рисунке заштриховано). Перед началом опыта ведется откачка газа из сорбента (угля) при температуре 440° до достижения давления в 10^{-4} *мм* ртутного столба. По охлаждении прибора кран *H* закрывается, ампула *B* поднимается вверх при помощи электромагнита, и ее часть, наполненная жидкостью, разбивается при падении на дно сосуда *M*. Электрическая печь выключается, и сорбент охлаждается до комнатной температуры. При сорбции паров вытесняются газы с поверхности сорбента.

После отпайки сосуда *M* в месте *K* температура сорбента вновь повышается до 440°, и продолжается прерванная откачка до достижения высокого вакуума, после чего трубка, соединенная с насосом, отпаивается в месте *Y*. В таком виде прибор готов к опыту. Через окошечко в нагревательной оболочке фиксируется при помощи катетометра начальное ра-

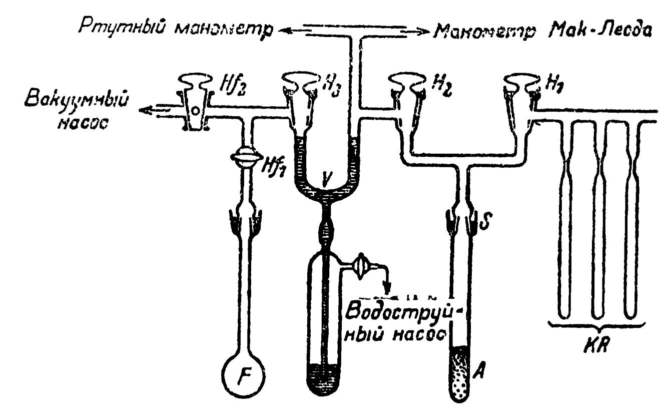


Рис. 37.

стяжение кварцевой пружинки, ампула *A* разбивается при помощи электромагнита, и конец трубы, содержащий жидкость, помещается в сосуд постоянной температуры, лежащей много ниже температуры электрической печи, нагревающей уголь (40—205°). По привесу сорбента определяется величина сорбции, соответствующая упругости насыщенных паров жидкости при ее температуре *. Изменяя температуру жидкости ($t°$ нижнего конца трубы), наблюдают величины сорбции при различных упругостях паров, всегда равных упругости насыщенного пара жидкости и отвечающих ее температуре.

К третьей группе методов относится прибор Гольдмана и Поляни [34]), изображенный на рис. 37.

Прибор состоит из сосуда *A*, содержащего сорбент, конденсационных трубок *KR* (40 шт.), сосуда *F* для жидкости, ртутного запора *V* и манометров, присоединенных к верхней трубке. В качестве манометров служат обычный ртутный манометр и манометр Мак-Леода ** для измерения малых

* Очевидно, что для температуры сорбента эти пары являются ненасыщенными.

** См. любой учебник физики, например Гримзель, Курс физики, ч. I, стр. 455 (1930).

давлений. После тщательной откачки воздуха из прибора (высоковакуумный насос присоединен к крану Hf_2) из сосуда F, содержащего обезгаженную жидкость, перегоняется некоторая ее часть в виде паров в трубку, содержащую сорбент (краны H_3 и H_2 открыты, кран H_1 закрыт). Количество пара, поглощенное сорбентом в результате этого процесса, будет приблизительно отвечать максимальной величине сорбции. Кран H_3 закрывается, уровень ртути в колене V приводится на определенную и неизменяющуюся высоту, краны H_2 и H_1 открываются, и по достижении равновесия определяется (равновесное) давление пара p_0. кроме того учитывается согласно газовым законам масса пара, заполняющая конденсационные трубки, и свободный объем сосуда A. После этого первая конденсационная трубка охлаждается жидким воздухом, и некоторая масса пара a_1 отгоняется из сорбента и ожижается в трубке, которая затем отпаивается. По достижении равновесия измеряется давление пара p' в приборе, отвечающее меньшей на a_1 величине сорбции Далее вновь следует отгонка пара и т. д. В конце опыта трубка с сорбентом прокаливается и остаток сорбированного пара a_n конденсируется в трубке KR, которая отпаивается. Количество отогнанной жидкости в конденсационных трубках определяется прямым взвешиванием. Очевидно, что давлению p_0 будет отвечать величина сорбции: $a = a_1 + a_2 + \ldots + a_n$; давлению p': $a' = a_2 + a_3 + \ldots + a_n$ и т. д.

42. Измерение теплового эффекта сорбционного процесса. Для измерения количества тепловой энергии, выделяющейся при сорбционном процессе, применяют калориметры различного устройства, в которые погружают сосуд, содержащий сорбент. По выравнивании температуры системы проводят опыт сорбции и по повышению температуры жидкости в калориметре или другим измерениям в приборах иного устройства (например ледяном калориметре) обычными способами вычисляют количество выделившегося тепла. Описание систем калориметров не входит в нашу задачу. Мы только кратко перечислим разновидности калориметрических методов, применявшихся при исследованиях тепловых эффектов сорбционных процессов *.

Наиболее часто теплоты сорбции газов и паров исследовались при 0° при помощи ледяного калориметра Бунзена **. Грегг [179]) применил фенол в качестве калориметрической жидкости вместо воды в „ледяном“ калориметре и измерял тепловые эффекты сорбции при 40°. Магнус и Бранер [177]) применяли в качестве калориметра сосуд Дьюара, наполненный водой. В опытах Пирса и Кинлея [184]) вместо воды применялось масло „Finol“, и измерения велись при более высоких температурах.

43. Скорость сорбции газов и паров ***. Обширный ряд экспериментальных исследований указывает на значительную величину скорости сорбции газов и паров. На рис. 38 изображена кривая, выражающая зависимость между величиной адсорбции a и временем от начала опыта t, характеризующая течение во времени сорбции углекислого газа активным углем ****. Кривая записана автоматически на фотографической пластинке методом, принцип которого был описан на стр. 114.

* См. список оригинальной литературы в конце главы; ряд методов изложен в цитированной книге Кржиля (Krczil).

** См. любой учебник физики, например Гримзель, Курс физики, ч. II, стр. 79 (1928).

*** Ограничиваемся рассмотрением случаев адсорбции и капиллярной конденсации.

**** Freundlich-Bickerman, Kapillarchemie, стр. 151.

Скорость сорбции $\frac{da}{dt}$ графически выражается тангенсом угла наклона касательной к кривой и оси абсцисс. Согласно рис. 38 для начальных моментов времени скорость сорбции весьма велика, в дальнейшем течении процесса она быстро убывает и через 20 сек. после начала опыта практически делается равной нулю.

Значительная величина скорости адсорбции газа легко объяснима теоретически: молекулы газа, попавшие в сферу притяжения поверхности адсорбента, уплотняются на ней, и концентрация газа в слоях, непосредственно примыкающих к адсорбенту, резко падает. Немедленно возникающий диффузионный процесс быстро восполняет убыль концентрации газа в этих слоях; доставленное путем диффузии количество газа вновь адсорбируется и т. д., так что практически во многих случаях скорость процесса определяется скоростью диффузии. Для газов последняя весьма велика, чем и объясняется быстрое завершение адсорбционного процесса, наблюдаемое на опыте.

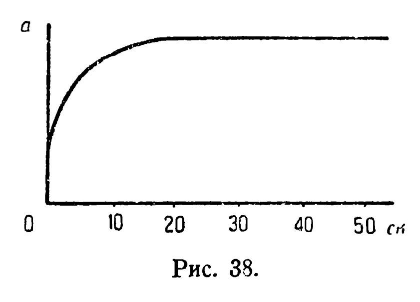


Рис. 38.

На адсорбентах с плоской поверхностью состояние равновесия устанавливается в неизмеримо малое время, напротив, для пористых сорбентов процесс происходит много медленнее, так как для диффузии газа через узкие поры сорбента требуются большие промежутки времени. Опыт показывает, что сорбция газа или пара (в отсутствии посторонних газов) активными углями, силикагелем (пористые сорбенты) практически завершается в 10—15 мин. В некоторых случаях наблюдается более медленное установление сорбционного равновесия. Так по опытам Зелигера [65]), исследовавшего сорбцию газов на шабизите *, для большинства газов ($He + Ne$, O_2, CH_4, NO, CO_2, H_2 и NH_3) равновесие устанавливается в течение 2—3 час.; напротив, для азота и ацетилена сорбция не завершается за 20 час. Как показал Мак-Бэн [47]) (стр. 10), медленное течение сорбционного процесса во времени указывает на наличие абсорционного процесса, т. е. на образование твердого раствора газа в сорбенте.

Таким образом сорбция газов и паров складывается из нескольких процессов: собственно сорбции и диффузии газа к поверхности, происходящих в условиях переменной температуры в различных областях системы, вызванной тепловым эффектом сорбции. Очевидно, что кинетика этого процесса в общем случае не выражается простым образом математически. Бертгер [31]) представляет скорость адсорбции газа суммой двух показательных функций. По Блитвуду и Аллену ** уравнение кинетики адсорбции воздуха углем имеет вид:

$$\frac{da}{dt} = k(a_s - a), \qquad 222$$

в котором a — величина адсорбции для времени t и a_s — максимальная величина адсорбции. К анализу этого уравнения мы вернемся в дальнейшем.

* Алюмосиликат кальция (натрия), молекула которого содержит от 5 до 7 частиц воды.

** Blythwood and Allen, „Phil. Mag.“, 10, 497 (1905).

44. Изотермы сорбции газов и паров. При рассмотрении теорий адсорбции газов мы вывели, исходя из различных предпосылок, ряд термических уравнений адсорбции. Эти уравнения при постоянной температуре переходят в уравнения изотерм адсорбции.

В предельном случае малых адсорбированных количеств газа мы имеем согласно (104б), (117б), (119а), (126), (148) и (151б) уравнение для изотермы адсорбции:

$$a = b \cdot c, \qquad 223$$

где постоянная b имеет различное выражение в интерпретации каждой теории. Если в качестве переменного параметра выбрано давление, то по уравнению Клапейрона $c = \frac{p}{RT}$ и

$$a = b_1 p, \qquad 223а$$

где

$$b_1 = \frac{b}{RT}.$$

Уравнения изотерм (223) и (223а) выражают прямую пропорциональность между величиной адсорбции и концентрацией (давлением) газа. В графическом изображении они представляют собой прямые, выходящие из начала координат, тангенсы углов наклона которых к оси концентраций (давлений) определяются постоянными b (соответственно b_1) (см. формулу 25а). На стр. 20 мы уже рассматривали опыты адсорбции окиси углерода на угле (рис. 1) и выяснили, что в первом приближении линейная зависимость величины адсорбции и концентрации в действительности имеет место для начальных участков изотерм; кроме того изотермы адсорбции при высоких температурах близки к прямым (малые адсорбированные количества газа). Определение постоянных b и b_1 (начального наклона изотерм) из данных опыта имеет важное значение для вычисления среднего потенциала поля адсорбента (стр. 50).

Для бо́льших адсорбированных количеств газа мы имеем согласно (145) теоретическое уравнение изотермы:

$$a = \frac{\mathfrak{z}\omega c}{1 + \omega c}, \qquad 224$$

в котором значения констант $\mathfrak{z}$ (максимальной величины адсорбции, стр. 59) и ω определяются исходными предпосылками теоретических выводов. Выбирая в качестве переменного параметра давление p, получим из (224):

$$a = \frac{\mathfrak{z}\omega_1 p}{1 + \omega_1 p}, \qquad 224а$$

где

$$\omega_1 = \frac{\omega}{RT}.$$

Уравнение (224а) было впервые выведено и проверено на опыте Лэнгмюром[13]), исследовавшим адсорбцию азота на поверхности слюды и стекла при $T = 90^\circ$ и $T = 155^\circ$, в интервале весьма малых давлений (до 10^{-2} *мм* ртутного столба).

На рис. 11 изображены графически результаты опытов адсорбции азота на слюде, адсорбенте с плоской поверхностью; сплошная кривая отвечает уравнению (224а), а крестиками помечены экспериментальные точки. Совпадение теории и опыта весьма удовлетворительное.

Для определения по экспериментальным данным констант уравнения (224а) наиболее удобно воспользоваться графическим методом. Согласно уравнению (224а)

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{\mathfrak{z}} \cdot p + \frac{1}{\mathfrak{z}\omega_1}, \qquad 225$$

т. е. в случае справедливости уравнения Лэнгмюра частное $\frac{p}{a}$ является линейной функцией давления газа p.

Откладывая на координатных осях значения $\frac{p}{a}$ и p, найденные на опыте, получаем прямую (рис. 39 соответствует изотерме рис. 11), пересекаемую ось ординат на некотором расстоянии OA от начала координат (см. рис. 64).

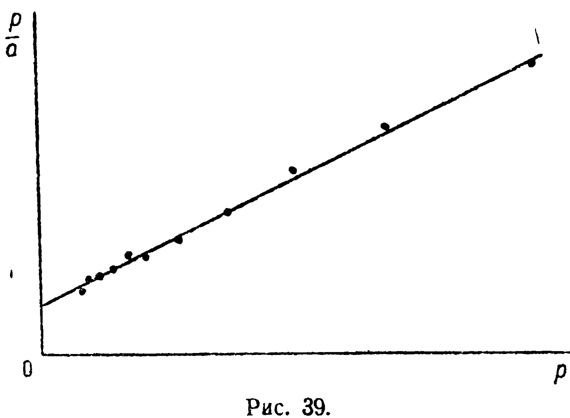


Рис. 39.

Очевидно, что $\frac{1}{\mathfrak{z}\omega} = OA$ и угловой коэфициент прямой $\frac{1}{\mathfrak{z}} = \frac{BC}{AC}$, причем числовые значения отрезков OA, BC и AC отсчитываются на соответствующих осях согласно их масштабам. Из полученных двух уравнений легко вычисляются постоянные $\mathfrak{z}$ и ω.

Уравнения (224) и (224а), выведенные согласно представлениям Лэнгмюра о неоднородности различных участков поверхности адсорбента, отображают собой только простейшую схему одного сорта особых мест поверхности и условия адсорбции только одной молекулы на каждом особом месте. Эти предположения в первом приближении отвечают действительности только в случаях адсорбции при малых давлениях газа. Мы уже выяснили на стр. 69, что схема многих сортов особых мест приводит к более сложному уравнению изотермы, по форме отличному от (224а). Поэтому согласно теории Лэнгмюра не приходится ожидать справедливости уравнения (224а) для адсорбции газов при больших давлениях на адсорбентах, поверхность которых содержит особые места различных сортов.

В последнее время Мак-Бэн исследовал адсорбцию азота на углях из сахара в интервале давлений от 1 до 60 атмосфер, пользуясь методом

сорбционных весов. Согласно его опытам для всего изученного интервала давлений оказывается справедливым уравнение Лэнгмюра (224а). На рис. 40 графически изображены результаты опытов адсорбции азота разными углями при различных температурах *.

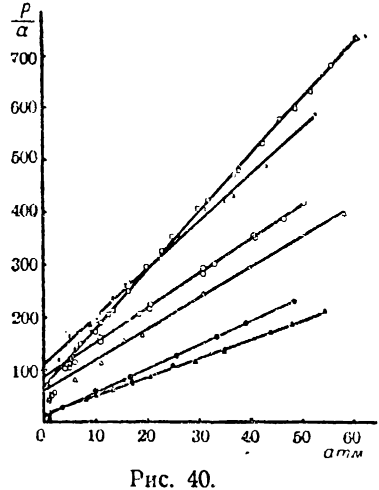


Рис. 40.

На оси ординат по (225) отложены величины $\frac{p}{a}$ ** и на оси абсцисс — давления p.

Экспериментальные точки вполне удовлетворительно укладываются на прямые. Следовательно уравнение (224а) отвечает опытным данным. Однако при таких больших давлениях совершенно не удовлетворяются предпосылки Лэнгмюра, лежащие в основе теоретического вывода формулы (224а) (один сорт особых мест); кроме того наличие мономолекулярного адсорбированного слоя уже возбуждает сомнение.

Максимальная величина адсорбции азота при $T = 196°$ *** составляет $0{,}257 \frac{г\ N_2}{г\ угля}$ или $0{,}918 \cdot 10^{-2} \frac{M}{г}$ [133]. Согласно подсчету Лэнгмюра одна молекула азота занимает на поверхности адсорбента площадь в $0{,}15 \cdot 10^{-14}$ $см^2$ (стр. 61); при сплошном мономолекулярном покрытии поверхности угля адсорбированными молекулами последняя должна иметь для 1 г угля величину:

$$s = 0{,}918 \cdot 10^{-2} \times 6{,}06 \times 10^{23} \times 0{,}15 \times 10^{-14} = 8{,}35 \times 10^6 \frac{см^2}{г},$$

т. е. 835 $м^2/г$, в то время как согласно табл. 53 адсорбирующая поверхность 1 г угля из сахара вряд ли превышает 300—400 $м^2/г$.

В главе о теориях адсорбции (стр. 58) мы показали, что уравнение изотермы вида (224) не вытекает однозначно из теории Лэнгмюра, а может быть получено развитием потенциальной теории путем учета пространства, занимаемого адсорбированными молекулами. Вероятно, что справедливость простейшего уравнения (224а) в области изученных высоких давлений не обусловливается лэнгмюровским представлением об одном сорте особых мест, а является эффектом, создаваемым процессом уменьшения свободного объема поля адсорбента при адсорбции газа.

Представления Лэнгмюра были разработаны более детально рядом авторов. Генри [20]) вывел уравнение изотермы адсорбции газа:

$$a = B_1 \left[1 - \frac{a}{B_2}\right]^{\alpha} \cdot p, \qquad 226$$

в котором B_1, и B_2 и α суть константы. Уравнения (224а) и (226) практически одинаково хорошо удовлетворяют данным опыта. Для относительно малых адсорби-

* Верхним четырем кривым соответствует $T = 293°$, нижним двум — $T = 196°$ по абсолютной шкале.

** Величина адсорбции отнесена к 1 г угля.

*** Критическая т-ра азота $T_к = 126{,}1°$.

рованных количеств газа уравнение (226) переходит в (226а). Это уравнение выведено независимо другим путем Вильямсом [59]).

$$\ln \frac{a}{p} = A_1 - A_2 a, \qquad 226а$$

где A_1 и A_2 — константы *. Таким образом по уравнению Генри-Вильямса $\ln \frac{a}{p}$ является линейной функцией величины адсорбции a, поэтому константы A_1 и A_2 легко определяются графически.

Уравнение (226) было подтверждено опытами Вильямса [59]), исследовавшего адсорбцию на угле аргона, углекислоты и других газов вблизи их критических температур; экспериментальные данные, полученные Рове [83]) для адсорбции углекислого газа на угле, также удовлетворяли этому уравнению.

Адсорбция паров, не сопровождающаяся их ожижением на поверхности адсорбента (двухмерной конденсацией) или в порах (трехмерной конденсацией), ничем не отличается от газовой адсорбции, так что все соображения, высказанные по поводу последней, остаются без изменения и для адсорбции паров. Мы не имеем теоретически выведенных уравнений изотерм сорбции, учитывающих образование жидкой пленки на поверхности сорбента и конденсацию паров в капиллярах. Заметим, что изотерма капиллярной конденсации в основном определяется объемной характеристикой пор сорбента (стр. 91) и следовательно имеет индивидуальный характер для каждого сорбента.

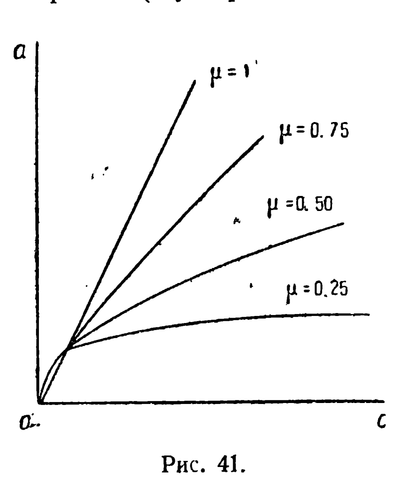


Рис. 41.

Из эмпирических формул для изотерм адсорбции газов и сорбции паров наиболее часто применяется параболическое уравнение:

$$a = \alpha p^{\mu}, \qquad 227$$

в котором α и μ — константы. Это уравнение было впервые применено для адсорбционного процесса Бодекером, и впоследствии Фрейндлих [43]) в ряде работ показал универсальное значение формулы (227) как хорошего приближения к результатам опыта для довольно большого интервала давлений.

Применяя уравнение Клапейрона, получим:

$$a = \beta c^{\mu}, \qquad 227а$$

где

$$\beta = \alpha R^{\mu} T^{\mu}.$$

---

* Логарифмируя (226), получаем:

$$\ln \frac{a}{p} = \ln B_1 + \alpha \ln \left(1 - \frac{a}{B_2}\right).$$

Разлагаем в ряд и, ограничиваясь первым приближенным, имеем:

$$\ln \frac{a}{p} = \ln B_1 - \frac{\alpha}{B_2} \cdot a.$$

В формуле (226а)

$$A_1 = \ln B \text{ и } A_2 = \frac{\alpha}{B_2}.$$

Таким образом постоянная μ не изменяется при замене параметра давления на концентрацию, а также не зависит от единиц, которыми измеряются величина адсорбции, давление и концентрация.

На рис. 41 изображено семейство кривых, отвечающих уравнению (227) при различных значениях константы μ и постоянной величине α. Для $\mu = 1$ мы имеем линейную зависимость величины адсорбции от давления (концентрации) газа. По мере уменьшения μ кривые, построенные по уравнению (227), становятся все более выпуклыми по отношению к оси давлений и характеризуются более быстрым нарастанием величины адсорбции в области малых давлений.

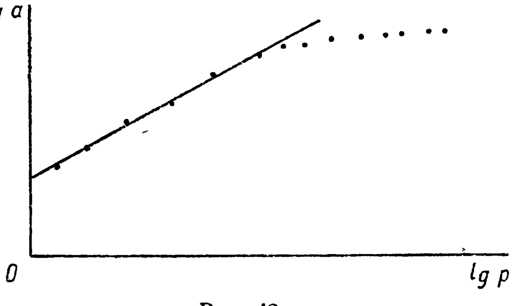


Рис. 42.

Уравнения (227) и (227a) дают беспредельное увеличение адсорбции при соответствующем возрастании давления, что очевидно не отвечает опыту; поэтому они справедливы только для начальных участков изотерм, достаточно далеко отстоящих от предела адсорбции.

Логарифмируя уравнение (227), имеем:

$$\lg a = \lg \alpha + \mu \lg p, \qquad 228$$

т. е. линейную зависимость между логарифмом величины адсорбции и логарифмом давления. Откладывая на оси ординат значения $\lg a$ и на оси абсцисс — величины $\lg p$, найденные на опыте, получим прямую (для начальных участков изотермы), если применимо уравнение (227). На рис. 42 изображены экспериментальные точки в логарифмическом графике; они лежат на прямой лишь для начальной области изотермы. Постоянные уравнения α и μ легко находим согласно графику (см. рис. 64):

$$\lg \alpha = OA, \mu = \frac{BC}{AC}, \qquad 228a$$

причем числовые значения отрезков OA, BC и AC отсчитываются на соответствующих осях согласно их масштабам.

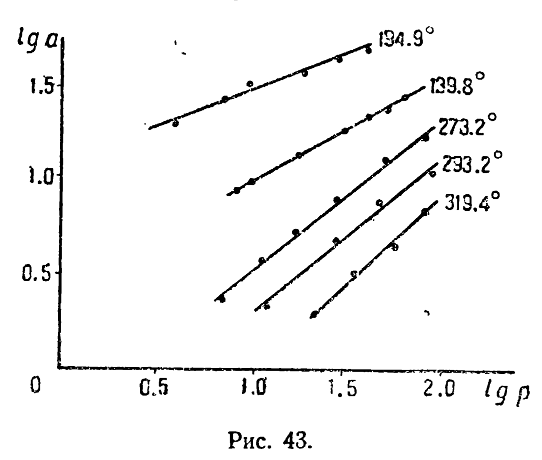


Рис. 43.

Для иллюстрации применимости уравнения (227) на опыте на рис. 43 представлены в логарифмическом графике результаты опытов адсорбции окиси углерода на угле, приведенные ранее в табл. 1 и в виде изотерм на рис. 1. Каждой изотерме (рис. 1) соответствует прямая на рис. 43. Таким образом для исследованной Гомфрей системы CO—уголь, а также и для многих других случаев эмпирическое уравнение (227) удовлетворительно

оправдывается на опыте. Необходимо также отметить ряд изученных систем, для которых уравнение (227) совершенно неприменимо *.

45. Зависимость адсорбции газов и паров от температуры. При повышении температуры газа, находящегося в равновесии с поверхностью адсорбента, увеличивается кинетическая энергия движения (колебания) его молекул как свободных, так и адсорбированных. Молекула газа может быть удержана особым местом поверхности адсорбента только в том случае, когда энергия ее колебательного (теплового) движения не превышает работы, затрачиваемой для удаления молекулы с поверхности адсорбента (особого места). Согласно закону распределения скоростей Максвелла при возрастании температуры увеличивается число молекул, имеющих скорости, значительно превышающие нормальные (наиболее вероятные) для данной температуры, в связи с чем возрастает вероятность для адсорбированной молекулы покинуть поверхность адсорбента и, напротив, уменьшается вероятность для свободной молекулы быть адсорбированной. С точки зрения представлений Лэнгмюра эти соображения приводят к смешению равновесия между „испарением" адсорбированных молекул с поверхности и обратным процессом их связывания особыми местами в сторону процесса „испарения" (стр. 64), т. е. к уменьшению величины адсорбции. Аналогичный результат мы находим в интерпретации молекулярно-статических теорий **.

Изложенные теоретические соображения в олне оправдываются на опыте; при повышении температуры величина адсорбции резко уменьшается, и этот процесс сопровождается изменением формы изотермы. При низких температурах изотермы обычно представляют собою кривые, выпуклые по отношению к оси давлений (концентраций), указывающие на значительный рост величины адсорбции в области малых давлений. По мере возрастания температуры выпуклость (кривизна) изотерм уменьшается, и их начальные участки становятся близкими к прямым (рис. 1). Это изменение формы изотерм соответствует уменьшению константы α и возрастанию константы μ в эмпирическом уравнении изотермы Фрейндлиха (227). В табл 18 приведены значения констант α и μ для различных температур при адсорбции окиси углерода на угле согласно опытам Гомфрей [48]. Константы отвечают величинам адсорбции, выраженным в миллимолях на грамм угля, и давлениям в сантиметрах ртутного столба.

Таблица 18

T	α	μ
194,7	0,533	0,3839
239,6	0,112	0,5601
273,2	0,0249	0,7605
293,2	0,0128	0,8219
319,4	0,00671	0,8431

Зависимость адсорбции от температуры обычно характеризуется уравнением изобары или изопикны. При анализе простейшего термического урав-

* Freundlich-Bikerman. Kapillarchemie, стр. 157—158.

** Обратите внимание на роль температуры в выражениях (102) и (129а).

нения адсорбции (стр. 50) мы уже имели случай сравнить результаты теории и эксперимента; в виде первого приближения теоретическое уравнение изобары удовлетворительно оправдывалось на опыте.

Фрейндлих [43] предложил эмпирическое уравнение для изобары адсорбции:

$$\lg a_T = \lg a_{273} - \varsigma_1 (T - 273), \qquad 229$$

в котором a_T обозначает величину адсорбции при температуре T по абс. шкале, a_{273} — при температуре 273°(0°C) и ς_1 является константой. В ряде случаев это уравнение удовлетворительно оправдывается на опыте. Постоянная ς_1 изменяется при переходе от одной изобары к другой (для одной и той же системы). В первом приближении

$$\varsigma_1 = \varsigma - \xi \lg p. \qquad 230$$

Подставляя значение ς из (230) в формулу (229), находим уравнение Фрейндлиха для семейства изобар*:

$$\lg a_T = \lg a_{273} - (\varsigma - \xi \lg p)\,[T - 273], \qquad 231$$

в котором конст нты ς и ξ в первом приближении не зависят от давления и температуры. В табл. 19 приведены значения постоянных ς и ξ для различных газов (давления выражены в сантиметрах ртутного столба)**.

Таблица 19

Адсорбент	Газ	ς	ξ	Согласно опытам
Уголь	N_2	0,0178	0,00541	Гомфрей [48]
"	N_2	0,0137	0,00297	Титова [49]
"	Ar	0,0139	0,00282	Гомфрей
"	CH_4	0,0152	0,00423	"
"	C_2H_4	0,0112	0,00364	"
"	CO	0,0152	0,00361	"
"	CO_2	0,0142	0,00353	"
"	CO_2	0,0142	0,00477	Титова
"	NH_3	0,0217	0,0[illegible]987	"
Силикагель	SO_2	0,0[illegible]46	0,0035	Мк-Гэвак и Пэтрика [122]

Уравнение изопикны, вытекающее из простейшего термического уравнения адсорбц (104б):

$$a = s \cdot \Delta e^{\frac{\varphi}{RT}} \cdot c. \qquad 104б$$

также вполне удовлетворительно подтверждается на опыте.

При $c = \text{const}$ уравнение (104б) представляет собой уравнение изопикны адсорбции. Путем логарифмирования находим:

$$\lg a = B + \frac{A}{T} \qquad 232$$

для $c = \text{const}$; B и A — константы. Таким образом при постоянной концентрации газа логарифм величины адсорбции является линейной функцией обратной

* По существу уравнение (231) должно являться эмпирическим термическим уравнением адсорбции.

** Табл. 19 заимствована из книги Freundlich-Bikermann [43].

величины, температуры $\frac{1}{T}$; рис. 44 показывает, что это уравнение хорошо удовлетворяет опытным данным *.

При повышении температуры величина сорбции пара уменьшается. Этот вывод легко получить как с точки зрения теории Поляни, так и согласно теории капиллярной конденсации.

Согласно (187) величина сорбции паров в процессе капиллярной конденсации выражается **:

$$a = \rho_f \int_{r_1}^{r_2} \varphi(r) dr, \tag{187}$$

где r_2 — максимальный радиус пор, заполненных жидкостью, находимый по формуле Томсона-Андерсона. В простейшем случае полного смачивания

$$r_2 = \frac{2\sigma v}{v_s p_s \ln \frac{p_s}{p}}. \tag{188a}$$

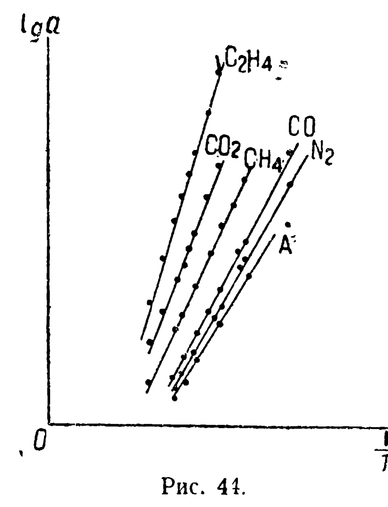


Рис. 44.

Подинтегральная функция определяется объемной характеристикой пор, выражающей роль сорбента в явлении капиллярной конденсации; по определению она не зависит от температуры. Из уравнения (188a) следует, что по мере возрастания температуры, при неизменном равновесном давлении пара, уменьшается максимальный радиус пор r_2, заполняемых жидкостью при капиллярной конденсации пара, и это уменьшение величины верхнего предела интегрирования r_2 создает падение величины сорбции при повышении температуры. Уравнение (187) представляет собой в неявной форме термическое уравнение капиллярной конденсации; оно определяется в основном видом объемной характеристики пор, т. е. индивидуальной природой сорбента. Поэтому не существует теоретического уравнения изобары капиллярной конденсации, выраженного в явном виде. Эмпирическая формула изобары повидимому применима как для газов, так и для паров.

При неполном смачивании явление значительно осложняется, так как величина смачивания [см. формулу (188) на стр. 92] зависит от температуры. Мы не будем останавливаться на рассматривании этого более общего случая.

ВЕЛИЧИНА СОРБЦИИ И ПРИРОДА СИСТЕМЫ ГАЗ (ПАР) — СОРБЕНТ

46. Адсорбция газов на адсорбентах с известной величиной поверхности, не имеющих пор. В качестве адсорбентов с известной величиной поверхности в экспериментальных исследованиях применялись пластинки слюды,

---

* Рис. 42 заимствован из книги Freundlich-Bikerman.

** $W \approx \frac{a}{\rho_f}$, где ρ_f — плотность жидкости.

стекла, металлов (фольги), стеклянные, кварцевые и металлические нити известного диаметра и порошки ряда веществ, не имеющих пор (стекло, металлы и т. п.). В последних случаях вычисления величин адсорбирующих поверхностей являлись менее надежными.

Величина адсорбции газа, отнесенная к единице поверхности a, зависит как от природы газа, так и природы адсорбента. По Лэнгмюру [13] поверхность адсорбента содержит особые места (остаточные валентности) различных сортов. Сорт особого места, как его качественная характеристика для рассматриваемой системы газ — адсорбент, определяется числовым значением потенциала особого места *. В общем случае величина адсорбции газа зависит от отосительного количества особых мест каждого сорта на единице поверхности адсорбента и значений параметров, характеризующих состояние газа (например концентрации и температуры), которые согласно закону Максвелла фиксируют распределение кинетической энергии между молекулами газа и тем самым определяют число особых мест каждого сорта, занятых молекулами газа, т. е. величину адсорбции. Максимальной величине (пределу) адсорбции должно отвечать полное замещение всех особых мест поверхности, на которых возможна адсорбция молекул рассматриваемого газа при данных условиях опыта.

Опыты Лэнгмюра показали, что общее число особых мест, принимающих участие в адсорбции различных газов при одинаковой температуре, различно (табл. 8). Эти экспериментальные факты наглядно подчеркивают индивидуальный (специфический) характер адсорбции каждого газа. В табл. 8 газы расположены в порядке возрастающей максимальной величины адсорбции на слюде, соответствующей увеличению доли поверхности адсорбента, покрытой адсорбированными молекулами (табл. 7) и повидимому не стоящей в простой связи с критическими температурами газов, приведенных в табл. 6. Так ряду газов, расположенных по возрастающей предельной адсорбции

$$O_2 < Ar < N_2 < CO < CH_4 < CO_2,$$

соответствует отличный ряд критических температур:

$$\theta_{N_2} < \theta_{CO} < \theta_{Ar} < \theta_{O_2} < \theta_{CH_4} < \theta_{CO_2}.$$

Но все же из двух газов с резко отличными критическими температурами, $\theta_1 \gg \theta_2$, более адсорбируется первый газ.

Опыты Лэнгмюра доказали мономолекулярную толщину адсорбированного слоя газа в области малых давлений (до 10^{-2} *мм* ртутного столба), впоследствии Дюран и Цейзе показали, что и при значительно больших давлениях газа адсорбированный слой остается мономолекулярным. Так при адсорбции CO_2 на поверхности стекла при $T = 291°$ и равновесном давлении в 760 *мм* ртутного столба адсорбированные молекулы покрывали 16% поверхности стекла; соответствующие величины покрытия поверхности серебра составляли для азота 18% и водорода $5{,}7\%$.

---

* Мы определяем потенциал особого места поверхности адсорбента как работу (рассчитанную на 1 моль газа), затрачиваемую на перемещение молекулы газа из объема сосуда (точнее из бесконечности) на особое место. Таким образом величина потенциала рассматриваемого особого места изменяется при переходе от одного газа к другому.

Высказанные соображения сохраняют справедливость и для адсорбции паров в условиях, исключающих конденсацию пара на поверхности адсорбента.

47. Сорбция газов и паров пористыми сорбентами. Адсорбирующая поверхность единицы массы пористого адсорбента s обычно неизвестна, поэтому величину адсорбции относят к одному грамму адсорбента. Согласно (7) величина адсорбции единицей массы адсорбента выражается:

$$a = \alpha \cdot s, \qquad 7$$

где α величина адсорбции единицей поверхности адсорбента. Таким образом адсорбция a определяется двумя факторами: α и s; это обстоятельство не позволяет вывести никаких принципиальных заключений из сравнения адсорбции газа двумя пористыми адсорбентами, ибо преобладающий фактор, обусловливающий различие в величинах адсорбции, остается неизвестным. Во многих случаях большую адсорбционную способность единицы массы пористых адсорбентов следует отнести главным образом за счет сильно развитой внутренней поверхности пор. Так удельную поверхность s одного грамма активного угля в среднем возможно оценить в 300—500 $м^2$ (см. § 66), в противоположность измельченным непористым веществам, обладающим удельными поверхностями в несколько сотен кв. сантиметров на грамм*. Поэтому величины адсорбции a для стекла, слюды и т. п. по сравнению с углем представляют собой числа совершенно различных порядков, в то время как адсорбция единицей поверхности этих веществ отличается всего лишь в несколько раз.

По Лэнгмюру[13]) максимальная величина адсорбции азота на 1 $см^2$ поверхности слюды при $T = 155°$ составляет $5{,}2 \cdot 10^{13}$ молекул/$см^2$ или $0{,}86 \cdot 10^{-10}$ $М/см^2$.

Если бы 1 $г$ слюды обладал такой же адсорбирующей поверхностью, как уголь (500 $м^2/г = 5 \cdot 10^6$ $см^2/г$), то величина адсорбции a_{max} была бы равна:

$$a_{max} = 0{,}86 \cdot 10^{-10} \cdot 5 \cdot 10^6 = 4{,}3 \cdot 10^{-4} \ М/г.$$

Для 1 $г$ угля Мак-Бэн [135]) нашел при $T = 196°$:

$$a_{max} = 0{,}257 \frac{г\ N_2}{г\ угля} = 91{,}8 \cdot 10^{-4} \ М/г,$$

т. е. величину адсорбции всего лишь в 21 раз большую. Производя опыт адсорбции азота на слюде с поверхностью $5{,}10^6$ $см^2/г$ при $T = 90°$, величина адсорбции была бы равна $11{,}5 \cdot 10^{-4}$ $М/г$.

Сделаем аналогичный подсчет для адсорбции углекислого газа на стекле. Для равновесного давления CO_2 $p = 760$ $мм$ ртутного столба и $T = 291°$ Дюран[306]) вычислил покрытие поверхности стекла молекулами в 16,4%, полагая диаметр молекулы в $3{,}2 \cdot 10^{-8}$ $см$, причем величина адсорбции CO_2 составляла $\alpha = 2{,}7 \cdot 10^{-10}$ $М/см^2$. Для 1 $г$ порошка стекла с удельной поверхностью $5 \cdot 10^6$ $см^2/г$ величина адсорбции была бы равна $a = 1{,}35 \cdot 10^{-3}$ $М/г$.

Титов нашел для адсорбции CO_2 на угле при $T = 273°$ и $p = 755$ $мм$

$$a = 2{,}94 \cdot 10^{-3} \ М/г \ (65{,}8 \ см^3/г),$$

т. е. почти такую же величину адсорбции, как для воображаемого адсорбента из стекла.

Адсорбирующая поверхность s единицы массы адсорбента зависит по Хербсту[353]) от природы адсорбируемого газа и представляет собой сумму

* В опытах Дюрана[306]) 1 $г$ порошка стекла имел поверхность 431,2 $см^2$ и 1 $г$ порошка серебра 150 $см^2$.

внутренних поверхностей пор угля, доступных для молекул газа. Так как молекулы газов обладают различными размерами, то минимальная величина пор, проходимая для молекул разных газов, будет различна, т. е. адсорбирующая поверхность 1 *г* пористого адсорбента не остается постоянной при адсорбции различных газов (явление ультрапористости).

Попытаемся более детально исследовать это явление, вообразив для простоты, что поры адсорбента обладают конической или цилиндрической формой. Каждый адсорбент в смысле своей пористости и ее роли в адсорбционном процессе может быть вполне охарактеризован зависимостью между диференциальной поверхностью пор ω и радиусом пор:

$$\omega = \psi(r). \qquad 233$$

Понятие диференциальной поверхности пор вполне аналогично понятию диференциального объема пор (стр. 91) и представляет собой производную от удельной поверхности пор по радиусу пор:

$$\omega = \frac{ds}{dr}, \qquad 234$$

так как последняя является функцией радиуса пор.

Назовем уравнение (233) характеристикой поверхности пор адсорбента *. Если суммарная поверхность пор адсорбента, отвечающих максимальному радиусу r, равна s и соответственно для радиуса $r + \Delta r$ равна $s + \Delta s$, то частное $\frac{\Delta s}{\Delta r}$ в пределе при $\Delta r \rightarrow 0$ представляет собой

$$\omega = \frac{ds}{dr}.$$

Диференциальная поверхность ω является функцией радиуса и характеризует величину поверхности пор адсорбента, соответствующую порам различных радиусов. В самом деле, суммарная поверхность пор, радиусы которых лежат в пределах от r до $r + \Delta r$, выразится:

$$\Delta s = \omega \cdot \Delta r$$

и при постоянном малом приращении Δr, Δs будет тем более, чем больше диференциальная поверхность пор ω. Если среди пор адсорбента находится много пор, радиусы которых лежат в пределах от r до $r + \Delta r$, то мы получим значительное увеличение суммарной поверхности пор s, отвечающей максимальному радиусу пор r при его возрастании на величину Δr. Поэтому для таких пор со средним радиусом $r + \frac{1}{2}\Delta r$ диференциальная поверхность пор будет велика. Напротив, если адсорбент содержит малое число пор с радиусами, лежащими в пределах от r до $r + \Delta r$, то Δs будет мало (при $\Delta r = \text{const}$) и диференциальная поверхность пор данного среднего радиуса будет являться малой величиной.

Схематически характеристика поверхности пор адсорбента изображена на рис. 45 в виде кривой, обладающей максимумом. Максимум кривой отвечает радиусу пор с преобладающей величиной их суммарной поверхности.

---

* Дубинин [417].

Величина адсорбирующей поверхности единицы массы адсорбента для данного газа выразится:

$$s = \int_{r_0}^{\infty} \omega dr = \int_{r_0}^{\infty} \psi(r) dr, \qquad 235$$

т. е. площадью заштрихованной части плоскости (рис. 45), причем нижний предел интегрирования r_0 определяется минимальным радиусом пор, проходимых для молекул данного газа. Следовательно адсорбирующая поверхность s будет изменяться от газа к газу.

Поэтому различие в величинах адсорбции a разных газов на одном и том же адсорбенте обусловливается не только отличием в величинах a, но еще зависит от удельной поверхности адсорбента s для данного газа. Последний фактор играет значительную роль при адсорбции мелкопористыми адсорбентами газов с большим размером молекул, и лишь в первом, порой достаточно грубом приближении возможно считать различие в адсорбции газов единицей массы пористого адсорбента таковым же, как и для единицы его поверхности.

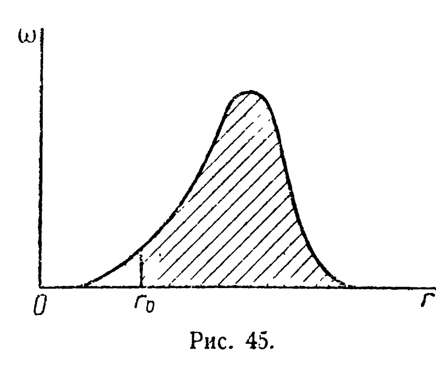


Рис. 45.

В табл. 20 приведены константы уравнения изотермы (227) для адсорбции различных газов на угле при $T = 273°$ согласно опытам Гомфрея[48]. Физическое значение константы a возможно рассматривать как величину адсорбции газа при равновесном давлении, равном единице*, константа μ характеризует кривизну изотермы. Критические температуры CO_2 и C_2H_4 выше температуры опыта, поэтому возможно ожижение этих газов на поверхности или в порах угля.

Таблица 20

Газ	a	μ	Критическая температура	Потенциал φ *кал/моль*
Ar	0,0100	0,881	153	3 590
N_2	0,0114	0,868	127	—
CO	0,0249	0,761	137	4 080
CH_4	0,120	0,562	191	4 870
CO_2	0,372	0,530	304	5 560
C_2H_4	1,057	0,229	283	7 200

Из таблицы следует, что газам более адсорбирующимся соответствует большая кривизна изотермы. В согласии с опытами адсорбции газов адсорбентами с плоской поверхностью, ряд газов, расположенных по величине адсорбции, не вполне соответствует последовательности критических темпе-

* Приведенные значения констант a соответствуют адсорбции, выраженной в *мМ/г*.

ратур этих газов (стр. 127), но отвечает ряду возрастающих потенциалов поля адсорбента *.

При капиллярной конценсации различных паров в пористом сорбенте величина сорбции пара согласно (187) равна:

$$a = \rho_f \int_{r_1}^{r_2} \varphi(r) dr, \qquad 187a$$

где

$$W = \frac{a}{\rho_f}.$$

Она определяется со стороны сорбента уравнением объемной характеристики пор $w = \varphi(r)$ и со стороны пара — характеризующими его величинами (σ, v, v_s, p_s и p), входящими в выражение (188) для r_2, а также значением r_1. Величина смачивания B является обоюдным свойством ожиженного пара и сорбента.

В первом приближении, пренебрегая различием в наименьших радиусах пор r_1, доступных для молекул различных паров, мы имеем согласно (187) постоянный объем жидкости, заполняющей поры сорбента $W = \text{const}$ при $r = \text{const}$.

По (182) условие $W = \text{const}$ при $T = \text{const}$ и полном смачивании приводит к соотношению:

$$\frac{\sigma \cdot v}{\lg \frac{p_s}{p}} = \text{const} \qquad 236$$

для любого пара, удовлетворяющего поставленным условиям. Заметим, что теория Поляни [34)] требует для $W = \text{const}$

$$\frac{p_s}{p} = \text{const} \text{ **};$$

по Мак-Гэвак и Пэтрик [122)] должно иметь место:

$$\sigma \cdot \left(\frac{p_s}{p}\right) = \text{const}.$$

В табл. 21 приведены значения перечисленных выражений, вычисленных согласно опытам Андерсона [117)], исследовавшего капиллярную конденсацию паров воды, этилового спирта и бензола на силикагале (стр. 93). Первая половина таблицы заключает вычисления для значений W, отвечающих точкам O' изотермы сорбции (рис. 23). По мнению Андерсона этим точкам отвечает приблизительно одинаковый объем жидкости, заполняющий поры силикагеля, $\sim 0{,}23$ $см^3/г$ (см. вычисления радиусов пор на стр. 96). Для вы-

* В табл. 6 значение потенциала для N_2 соответствует опытам Титова [49)].

** Согласно характеристическому уравнению (155) $W_x = W = \text{const}$ отвечает $E_x = \text{const}$; по (154) это соответствует при

$$T = \text{const} \quad \frac{p_s}{p} = \text{const}.$$

числений, приведенных во втсрой половине таблицы, $W=0{,}40$ *см³/г* и отвечает ветвям десорбции изотерм. Таблица показывает, что практически постоянным является лишь выражение (236).

Таблица 21

$T=288°$

$W \frac{см^3}{г}$	Пар	p *мм*	p_s *мм*	$\sigma \frac{дн}{см}$	$v \frac{см^3}{M}$	$\frac{\sigma v}{\lg \frac{p_s}{p}}$	$\frac{p_s}{p} \cdot \sigma$	$\frac{p_s}{p}$
0,23	H_2O	5,7	12,7	73,3	18,2	3 830	163	2,23
0,23	C_2H_5OH	13	32,6	2 ,09	62,8	3 630	58	2, 0
0,23	C_6H_6	12	69	29,51	88,4	3 430	170	5,75
0,40	H_2O	7,5	12,7	73,3	18,2	5 830	124,3	1,70
0,40	C_2H_5OH	17,2	32,6	23,09	62,8	5 220	45,0	1,90
0,40	C_6H_6	23,3	69	29,51	88,4	5 530	87,3	2,96

Объем пара, сконденсировавшийся в порах сорбента и отвечающий максимальной величине сорбции (при $p=p_s$) в первом приближении* согласно (189) не зависит от природы пара и температуры и представляет собой величину, характерную для сорбента и выражающую суммарный объем его пор. В табл. 10 были приведены эти значения W_0 (см. 190а) согласно опытам Поляни и Кулиджа для угля. Мы дополним их табл. 22, содержащей опыты Гурвича [118] для различных адсорбентов.

Таблица 22.

Сорбент	Пар	$a_s \frac{мМ}{г}$	W_0
Флоридин **	Четыреххлористый углерод	6,50	0, 25
»	Этилацетат	6,65	0,636
»	Бензол	6,87	0,610
»	Хлороформ	7,8	0,611
»	Ацетон	9,41	0,684
»	Сероуглерод	10,4	0,621
»	Метиловый спирт	16,6	0,679
»	Вода	37,9	0,683
Кизельгур ***	Бензол	2,95	0,261
»	Сероуглерод	4,92	0,288
»	Вода	14,2	0,256
Костяной уголь	Этилацетат	3,51	0,335
»	Бензол	3,96	0,351
»	Хлороформ	4,20	0,327
»	Сероуглерод	6,25	0,366
»	Вода	18,2	0,329

* Пренебрегая различиями в величинах r_i.

** Флоридин – природный силикат алюминия и магния (см. стр. 335).

*** Кизельгур — природная кремневая кислота, содержащая небольшие примеси основных окислов (см. стр. 335).

48. Сорбция смеси газов и паров. Экспериментальное исследование сорбции смеси газов или паров представляет значительные трудности, ибо в процессе сорбции изменяется состав газовой смеси, так как соотношение между количествами адсорбированных компонентов в общем случае иное, нежели в исходной смеси. Поэтому помимо измерения равновесного давления смеси газов необходимо произвести химический анализ этой смеси, чтобы знать парциальные равновесные давления газов для вычисления величины сорбции каждого компонента. Иногда пользуются динамическим методом исследования, в котором через слой сорбента пропускается ток смеси двух газов или паров известного состава до состояния равновесия, определяемого по постоянству веса сорбента. Для определения величины сорбции каждого компонента необходимо определить путем анализа (после десорбции) величину сорбции какого-либо компонента.

1. Адсорбции смеси газов. Теоретически этот вопрос был разобран на стр. 66, где мы вывели так называемое правило вытеснения, имевшее качественный характер и подтвержденное опытами Жулена*, Бергтера[52], Гемпеля и Фатера[69].

Опыты перечисленных авторов показали, что состояние равновесия при адсорбции смеси газов устанавливается одно и то же независимо от порядка адсорбции компонентов смеси, т. е. производится ли одновременная адсорбция газов или сперва адсорбируется один газ, а потом другой. Однако в последнем случае равновесие устанавливается значительно медленнее, так как при адсорбции второго газа происходит частичное вытеснение уже адсорбированного первого газа, и следовательно в порах адсорбента имеет место встречная, взаимно замедляющая диффузия двух газов: первого к поверхности адсорбента, а второго в обратном направлении. Поэтому скорость адсорбции газа на свободной поверхности адсорбента, не содержащей адсорбированного постороннего газа, всегда больше, чем в присутствии постороннего газа.

2. Сорбция смеси газа и пара. До тех пор пока давление пара мало и последний далек от состояния насыщения, мы имеем картину явления ничем не отличающуюся от только что разобранной. Если сорбция пара представляет собой капиллярную конденсацию, то адсорбированный газ ухудшает условия смачивания, вызывая необратимость сорбционного процесса. На рис 24 была изображена изотерма сорбции SO_2 на силикагеле в отсутствии посторонних газов; рис. 25 изображает тот же опыт, проведенный в присутствии воздуха, имеющего давление всего лишь в 0,7 *мм* ртутного столба. Он ясно указывает на необратимость сорбционного процесса. Однако в первом приближении, в особенности для практических целей, пренебрегают влиянием газов (например, воздуха) на сорбцию пара** и определяют величины сорбции паров путем пропускания воздуха, содержащего пар какой-либо жидкости определенной концентрации, через слой сорбента до постоянства веса последнего. Таким методом Берль и Андресс*** определили изотермы сорбции паров четыреххлористого углерода, метилового и этилового спиртов, этилового эфира, ацетона и бензола.

---

* Joulin, „Ann. Chim. et Physique". **22**,398 (1881).

** Для пара жидкости, кипящей при достаточно высокой температуре.

*** Berl und Andress, „Z. angew. Ch.", **34**, 377 (1921).

Согласно соображениям, вышесказанным выше, скорость сорбции пара значительно уменьшается от присутствия газов, адсорбированных поверхностью сорбента; опыт подтверждает это заключение.

3. Сорбция смеси двух паров. Качественная сторона явления охватывается правилом вытеснения, согласно которому величина сорбции паров двух различных жидкостей в смести менее, чем вне смеси, причем пар, более сорбирующийся вне смеси, относительно более поглощается и в смеси. Эффект понижения величины сорбции пара в особенности велик в случаях, когда второй компонент является паром жидкости, не смешивающейся с первой (например пары бензола и воды). В этом случае второй пар, конденсируясь на поверхности сорбента, чрезвычайно ухудшает смачивание его стенок жидкостью, образующейся при конденсации первого пара Так по опытам Вильямса 1 *г* силикагеля сорбирует при $T=295°$ и равновесной концентрации 35 *мМ/л* $a=1{,}75$ *мМ/г* бензола. Из смеси паров бензола $c=35$ *мМ/л* и воды $c=76$ *мМ/л* величина сорбции паров бензола равна нулю, и силикагель сорбирует только водяные пары *.

***49. Теплоты сорбции газов и паров.** Первые количественные измерения теплового эффекта сорбции газов принадлежат Фавру (1874) и Шапиусу (1883); в течение последних 20 лет опубликован большой ряд исследований, начатый работами Гомфрей [48], Титова [49], Лемб и Кулиджа [173] и др.

Авторы исследовали главным образом теплоты сорбции паров, а также измерили теплоту адсорбции некоторых газов. Обычно на опыте определяются интегральная и необратимая диференциальная теплота сорбции.

В настоящее время являются общепринятым два способа выражения диференциальной теплоты сорбции q_d: в малых калориях на сорбированный моль газа, или в малых калориях на сорбированное количество газа, заключающееся в 1 *см*³ газа при нормальных условиях. Так как 1 моль газа при $T=273°$ и $p=760$ *мм* ртутного столба занимает объем 22 410 *см*³, то 1 *см*³ газа составляет $\frac{1}{22\,410}$ долю моля.

Очевидно, что

$$q_d \frac{кал}{M} = q_d \frac{кал}{см^3} \cdot 22\,410. \qquad 237$$

В последнем случае величина сорбции выражается числом куб. сантиметров ($T=273°$, $p=760$ *мм* ртутного столба) сорбированного газа одним граммом сорбента. Аналогично имеем:

$$a\frac{M}{г} = \frac{a\,\frac{см^3}{г}}{22\,410}. \qquad 238$$

Интегральная теплота сорбции q измеряется в малых калориях на грамм сорбента.

В табл. 23 приведены опыты Магнуса и Кельберера [181], измерявших диференциальную и интегральную теплоты сорбции углекислого газа при $T=273°$ на угле, обезгаженном при 600° путем откачки высоковакуумным

* E. C. Williams, The Silica-Gel Corporation, Bulletin № 5. 1924.

насосом. В процессе опытов газ приводился в соприкосновение с углем отдельными порциями и измерялось количество тепла, выделяющегося в результате введения в сорбционный сосуд каждой новой порции газа; в первой графе таблицы указано соответствующее изменение равновесного давления газа.

Таблица 23

p мм Hg от — до	$a\ \frac{см^3}{г}$	$q\ \frac{кал}{г}$	$q_d \approx \frac{\Delta q}{\Delta a} \frac{кал}{см^3}$	$q_d \approx \frac{\Delta q}{\Delta a} \frac{кал}{M}$
0 — 0,0765	0,31	0,172	0,558	12 500
0,0765 — 0,484	0,99	0,465	0,431	9 660
0,484 — 0,938	1,54	0,681	0,386	8 650
0,938 — 2,38	2,81	1,143	0,366	8 200
2,38 — 18,3	10,4	3,680	0,336	7 530
18,3 — 150	32,7	10,57	0,308	6 900
150 — 521	50,6	15,92	0,299	6 700

Согласно таблице интегральная теплота сорбции возрастает по мере увеличения сорбированного количества газа, напротив диференциальная теплота сорбции (при $T = \text{const}$) уменьшается. Это характерное изменение q и q_d от a является общим для всех газов и паров*.

С точки зрения простейшего представления о равноценности различных участков поверхности адсорбента, характеризующихся одинаковой для всех участков величиной потенциала поля адсорбента φ, и условия мономолекулярного адсорбированного слоя этот факт непонятен. Мы имели для этого случая по (108) $q_d = \varphi = \text{const}$, так как согласно предпосылкам теории все места поверхности адсорбента равноценны в отношении адсорбции и, вплоть до полного завершения образования мономолекулярного слоя, потенциал поля адсорбента (в пределах мономолекулярного слоя) остается постоянной величиной. На стр. 63 мы уже имели случай обсудить те важные теоретические выводы об энергетической неравноценности различных участков поверхности, к которым привела рассматриваемая зависимость q_d от a, найденная на опыте.

Переходим к вычислению обратимой изотермической теплоты сорбции q_{it}, находящейся в простой связи с необратимой диференциальной теплотой q_d и легко вычисляемой согласно уравнению изотермы сорбции:

$$q_{it} = q_d + RT, \quad (48a)$$

$$q_{it} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_a . \quad (84a)$$

В небольшом интервале температур q_{it} возможно считать постоянной. Интегрируем (84a) в пределах температур от T_1 до T_2 и давлений от p_1 до p_2:

$$\int_{p_1}^{p_2} d \ln p = \frac{q_{it}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \quad \text{при } a = \text{const},$$

* В области относительно больших давлений пара q_d вновь возрастает. Об этом см. далее.

откуда

$$q_{it} = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{p_2}{p_1}, \qquad (239)$$

в котором равновесным давлениям p_2 и p_1 соответствует одинаковая величина сорбции a. Уравнение (239) дает возможность по двум изортермам вычислить изотермическую теплоту сорбции q_{it}.

В качестве примера приведем вычисления q_{it} согласно двум изотермам сорбции CO_2 углем для $T=273°$ и $T=303°$ (Титов) и сравним результаты вычисления с опытом * (табл. 24).

Таблица 24**

$a \frac{см^3}{г}$	p_1 *мм* Hg	p_2 *мм* Hg	$q_{it} \frac{кал}{см^3}$	$\frac{\Delta q}{\Delta a}$ найд.
1,82	1,2	5,3	0,363	0,345
4,02	3,6	14,7	0,344	0,324
10,3	14,2	50,7	0,311	
19,72	41,8	138,5	0,293	0,305
28,87	89,6	283,3	0,281	—
34,07	122,5	398,9	0,288	
38,14	155	498,1	0,285	0,294
41,4	189,4	621,8	0,290	
44,9	234	758,6	0,287	0,292

Если известно уравнение изостеры сорбции, то, составляя $\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_a$ или $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_a$, мы имеем возможность, пользуясь (83) или (84а) вычислить диференциальную теплоту сорбции. Простейшее термическое уравнение адсорбции (104б) дает уравнение изостеры:

$$c = \frac{a}{s\Delta} e^{-\frac{\varphi}{RT}}; \qquad 240$$

вычисляя $\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_a$ и подставляя в (83), получаем (стр. 38):

$$q_d = \varphi. \qquad 108$$

Это соотношение, по смыслу исходного термического уравнения адсорбции, должно быть справедливо для начальных участков изотерм, соответствующих линейной зависимости величины адсорбции и концентрации (давления) газа.

---

* Вычисляемая из опытов Титова диференциальная теплота сорбции не представляет собой обратимой изотермической теплоты и, строго говоря, не равна необратимой изотермической теплоте сорбции, так как адсорбционный процесс сопровождался совершением внешней работы (стр. 27). Однако расхождения между этими теплотами не более чем на величину RT на один моль, или $\frac{RT}{22\,410}$ на 1 $см^3$ сорбированного газа. Для $T=273°$ $\frac{RT}{22\,410} = 0{,}024$ *кал/см*^{3}.

** Из работы Kruyt and Modderman [191].

Однако более совершенное термическое уравнение (129а), учитывающее предел адсорбции, приводит к уравнению изостеры:

$$c = \frac{a}{\Delta s - a\beta} e^{-\frac{\varphi}{RT}}, \qquad 241$$

которое также дает равенство (108) между q_d и φ*.

Воспользуемся эмпирическими уравнениями Фрейндлиха изотермы (227) и изобары (231) для вычисления уравнения изостеры и диференциальной теплоты сорбции [43]. Согласно соотношению (20)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_a = -\left(\frac{\partial p}{\partial a}\right)_T \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_p$$

и, вычисляя производные $\left(\frac{\partial p}{\partial a}\right)_T$ и $\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_p$ из уравнений (227) и (231), находим:

$$\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_a = \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_a = \frac{1}{\mu}(\zeta - \xi \lg p); \qquad 242$$

$$q_{it} = \frac{2{,}303RT^2}{\mu}(\zeta - \xi \lg p). \qquad 243$$

В табл. 25 приведено сравнение результатов вычисления и опыта согласно экспериментальным данным Титова [49] для сорбции на угле.

В таблице давления p выражены в *см* ртутного столба, и теплоты сорбции — в малых калориях на моль.

Таблица 25

$T = 273°$

Газ	ζ	ξ	q_{it} выч $\frac{кал}{M}$	q_d** найд $\frac{кал}{M}$
N_2	0,01367	0,00297	3 877	4 549
CO_2	0,01420	0,00477	6 485	4 517
NH_3	0,02168	0,00987	7 767	7 931

Лемб и Кулидж [178] исследовали интегральные теплоты сорбции ряда органических паров на угле при $T = 273°$.

Давление паров поддерживалось достаточно малым, и, по мнению авторов, капиллярная конденсация паров не могла иметь места. Согласно их опытам зависимость интегральной теплоты сорбции пара q от величины сорбции удовлетворительно выражается интерполяционной формулой:

$$q = ma^n, \qquad 244$$

в которой m и n — константы.

---

* Так как в основе вывода уравнения (129а) лежит представление об одном сорте равноценных особых мест поверхности.

** См. примечание на стр. 136.

Согласно (244) легко вычисляется диференциальная теплота сорбций q_d:

$$q_d = \frac{dq}{dT} = mna^{n-1} = \frac{m \cdot n}{a^{1-n}}, \qquad 245$$

которая уменьшается по мере возрастания величины сорбции.

Константы m и n уравнений (244) и (245) характеризуют природу пара; их значения, соответствующие величине сорбции, выраженной в *см*³/*г* и интегральной теплоте *q кал*/*г*, приведены в табл. 26.

Таблица 26

Пар	n	$1-n$	m
C_2H_5Cl	0,915	0,085	0,7385
CS_2	0,9205	0,079	0,7525
CH_3OH	0,938	0,062	0,742
C_2H_5Br	0,900	0,100	0.900
C_2H_5J	0,956	0,044	0,737
$CHCl_3$	0,935	0,065	0,8285
$HCOOC_2H_5$	0.9075	0,092	0,944
C_6H_6	0,959	0,041	0,774
C_2H_5OH	0,928	0,072	0,871
CCl_4	0,930	0,070	0,893
$(C_2H_5)_2O$	0,9215	0,079	0,917

Как следует из табл. 26, константа n весьма близка для различных паров, напротив константа m изменяется от пара к пару, но опять в довольно узких границах.

Само собой разумеется, что интерполяционные формулы (244) и (245) могут применяться только в исследованном интервале концентраций. Измерения теплот сорбции в более широком интервале давлений, вплоть до насыщенных паров, не подтвердили монотонной зависимости интегральной теплоты q от величины сорбции.

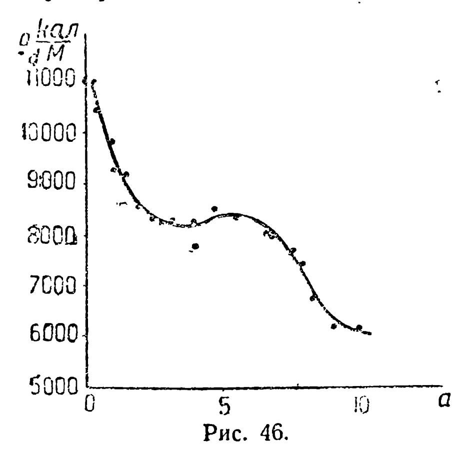


Рис. 46.

На рис. 46 схематически изображены результаты опытов Вильямса [2]) для сорбции SO_2 на силикагеле.

Сложная форма кривой объясняется тем, что тепловой эффект сорбции пара представляет собой суммарный эффект ряда процессов, как-то: конденсации пара, сжатия пара и образовавшейся жидкости на поверхности сорбента и т. д. *. Анализ экспериментальных данных капиллярной конденсации пара приведен на стр. 99.

При погружении сорбента в жидкость происходит выделение тепла, как результат сорбции (уплотнения) молекул жидкости на поверхности сорбента.

* Детальный анализ этих факторов приведен в работе Kruyt and Modderman [191]),

Этот тепловой эффект носит название теплоты смачивания и представляет собой теплоту сорбции насыщенного пара жидкости, уменьшенную на скрытую теплоту парообразования жидкости при рассматриваемой упругости ее насыщенного пара. Обычно теплота смачивания выражается в малых калориях на грамм сорбента.

В табл. 27 приведены результаты измерений теплот смачивания для различных адсорбентов *.

Таблица 27

Жидкость	Теплота смачивания в $\frac{кал}{г}$ при $T = 285°$		
	Глина	Кварц	Уголь из сахара
Вода	12,6	15,3	3,9
Метиловый спирт	11,0	15,3	11,5
Этиловый спирт	10,8	14,7	6,9
Ацетон	8	13,5	3,6
Хлороформ	9	8	2,3
Бензол	5,8	8,1	4,2
Этиловый эфир	5,8	8,4	1,2
Четыреххлористый углерод	1,8	8,1	1,5
Сернистый углерод	1,7	3,6	4

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ III

1. Адсорбция газов

46. **Giesen**, *Опыты с микровесами Salvion'a, Адсорбция газов углем*, „Ann. Phys", **10**, 838 (1903). 47. **Mc. Bain**, *Сорбция водорода углем*, „Z. Phys. Ch.", **68**, 471 (1910). 48. **Homfray**, *Адсорбция газов древесным углем*, „Z. Phys. Ch.", **74**, 129 (1910). 49. **Титов**, *Адсорбция газов углем*, „Z. Phys. Ch.", **74**, 641 (1910). 50. **Firth**, *Адсорбация* NH_3 *углем из скорлупы кокосовых орехов*, „J. Chem. Soc., **119**, 926 (1911). 51. **Valentiner**, *Сорбция водорода палладием при малых давлениях*, Verh. Dtsch. Phys Ges. **3**, 1003 (1911). 52. **Bergter**, *Исследование скорости адсорбции газов углем*, „Ann. Phys.", **37**, 472 (1912). 53. **Clande**, *Адсорбция газов углем при низких температурах*, „Compt Rend.", **158**, 861 (1914). 54. **Patrick**, *Поглощение газов силикагелем. Диссертация. Гетинген* (1914). „Koll. Ztschr.", **16**, 118 (1925). 55. **Richardson**, *Адсорбция окиси углерода и аммиака древесным углем*, „J. Am. Ch. Soc,", **39**, 1828 (1917). 56. **Lemon**, *Исследование адсорбции газов древесным углем*, „Phys. Rev.", **14**, 281 (1919). 57. **Lemon and Blodgett**, *То же*, „Phys. Rev.", **14**, 394 (1919). 58. **Tilden**, *Адсорбция газов углем*, „Nature", **103**, 24 (1919). 59. **Williams**, *Адсорбция газов при малых и средних концентрациях*, „Proc. Roy. Soc. London", **96**, 287, 298 (1919) 60. **Pickles**, *Влияние давления на адсорбцию газов*, „Chem. News.", **121**, 1 (1920). 61. **Wilson**, *Замечание по поводу адсорбции азота и кислорода древесным углем*, „Phys Rev.", **14**, 394, **16**, 8 (1920) 62. **Briggs**, *Адсорбция газов под давлением*, „Proc. Edinburgh", **42**, 26 (1921). 63. **Nacken und Wolf**, *Адсорбция газов шабазитом*, „Zentralbl. f. Mineralogie", **364**, 388 (1921). 64. **Seeliger**, *Новый метод исследования адсорбции газов твердыми телами*, „Z. Phys.", **4**, 189 (1921). 65. **Seeliger**, *Адсорбция газов кристаллами*, „Phys. Z.", **22**, 563 (1921). 66. **Siebel**, *Изменение электрического сопротивления угля при адсорб-*

* Таблица заимствована из книги Freundlich-Bikerman [48].

ции газов, „Z. Phys.", 4, 283 (1921). 67. Briggs, *Адсорбция газов животным углем и силикагелем*, „Proc. Roy Soc. London", 100, 88 (1922). 68. Haak, *Толщина адсорбированных слоев газов*, „Physica", 2, 12 (1922). 69. Hempel und Vater, *Адсорбция газов углями и другими пористыми телами*, „Z. Elektroch.", 18, 724 (1922). 70. Lorenz, Laudé und Wiedbranck, *Адсорбция газов и их смесей*, „Z. anorg. Ch.", 125, 47 (1922). 71. Ruff und Hartmann, *Адсорбция азота углем*, „Z. anorg. Ch.", 121, 167 (1922). 72. Evans and George, *Об адсорбции газов и толщине адсорбированного слоя*, „Proc. Roy. Soc.", London", 103, 190 (1923). 73. Richardson and Woodhouse, *Адсорбция смеси газов древесным углем* „J. Am. Ch. Soc.", 45, 2638 (1923). 74. Lorenz, Landé und Wildbranck, *Адсорбция окиси углерода и водорода*, „Z anorg Ch.", 135, 42 (1924), 1 6, 147 (1924). 75. Henglein und Grzenkowski, *Адсорбция газов древесным углем при давлениях более 1 ат*, „Z. angew. Ch.", 38, 1186 (1925). 76, Lorenz, Landé und Wiedbranck, *Адсорбционное равновесие в присутствии двух газов*, „Z. anorg. Ch.", 143, 268 (1925). 77. Chaplin, *Адсорбция азота при малых давлениях активным углем*, „Phil. Mag.", 2, 1198 (1926). 78. Magnus, *Древесный уголь как поглотитель для газов*, „Z. anorg. Ch.", 155, 220 (1926). 79. Magnus und Cahn. *Адсорбция газов углем в области низких давлений*, „Z. anorg. Ch.", 155, 205 (1926). 80. Magnus und Roth, *Адсорбция смеси окиси углерода и водорода древесным углем*, „Z. anorg. Ch", 150, 311 (1926). 81. Никитин и Шарков, *Поглощение газов мелко раздробленными металлами*, „Ж. Русск. х м. общ., 58, 1095 (1926). 82. Rowe, *Адсорбция окиси углерода активным углем из скорлупы кокосовых орехов*, „Phil. Mag.", 1, 659 (1926). 83. Rowe, *Адсорбция газов активным древесным углем при весьма низких давлениях*, „Phil. Mag.", 1, 109, 1042 (1926) 84. Ruff und Roesner, *Адсорбция газов на углях*. „Ber.", 60, 411 (1926). 85. Smith, *Адсорбция газов углем*, „Proc. Roy. Soc. London", 112, 296 (1926). 86. Reyerson and Swearingen, *Адсорбция газов металлизированным силикагелем*, „J. Phys. Ch.", 31, 88 (1927). 87. Stark und Blüch, *Адсорбция и форма молекул углекислого газа*, „Phys. Ztschr.", 28, 502 (1927). 88. Magnus, Sauter und Kratz, *Древесный уголь как поглотитель для газов*, „Z. anorg. Ch.", 174, 142 (192). 89. Simon, Shweitzer, Glatzel und Blüch, *Поглощение газов шабазитом*, „Z. Phys. Ch.", 132, 456 (1928). 90. Simon, *Термические и магнитные исследования адсорбированных газов*, „Z. Elektroch.", 34, 528 (1928). 91. Zeise, *О мономолекулярном характере адсорбции газов на стекле и древесном угле*, „Z. Phys Ch.", 136, 385 (1928). 92. Pearce and Goergen, *Адсорбция водорода, этилена, ацетилена, и этана окисью олова*, „J. Phys. Ch.", 32, 1423 (1928). 93. Kälberer und Mark, *Адсорбция* CO_2 Ar на SiO_2 и Al-фольге, „Z. Phys. Ch.", 139, 151 (1928). 94 Tillmans, Hirsch, und Schilling, *Адсорбция* CO_2 *гидратом окиси железа*, „Koll Zt.", 47, 98 (1929) 95. Shiels, *Адсорбция сернистого газа платиновой чернью*, „J Phys. Chem", 33, 1167, 1175 (1929). 96. Frazer, *Оптические исследования адсорбированных слоев на стекле*, „Phys. Rev.", 33, 97 (1929). 97. Никитин и Юрьев, *Адсорбция* NH_3 и CO_2 *различными гелями*, „Ж. Русск. хим. общ", 61, 1029 (1929). 98. Magnus und Grähling, *Адсорбция кислорода и озона силикагелем*, „Z. Phys. Ch.", A. 145, 27 (1929) 99. Magnus und Kieffer, *Адсорбция* CO_2 и NH_3 *силикагелем*, „Z. anorg Ch", 179, 215,(1929). 100. Wilkins und Ward, *Температурный коэфициент максимальной величины адсорбции*, „Z. Phys. Ch. A.", 144, 259 (1929). 101. Becker und Stehberger, *Адсорбция эманации радия (уголь, силикагель)*, „Ann. Phys.", стр. 529 (1929). 102. Shiels, *Адсорбция* SO_2 CO и N_2O, *активным углем*, „J Phys. Ch.", 33, 1386 (1929). 103 Zeise, *Зависимость адсорбции газов от температуры*, „Z, Phys. Ch. A.", 138, 289 (1929). 104. Magnus und Kratz, *Адсорбция* CO_2 и NH_3 *углем и графитом*, „Z. anorg. Ch.", 184, 241 (1929). 105. Drucker und Marxen, *Адсорбция смесей газов стеклом*, „Z. Phys. Ch. A.", 147, 371 (1930). 106. Kautsky und Gaßbätz, *Изотерма адсорбции* CO_2, C_2H_6 *на силоксене и его производных*, „Z. anorg. Ch.", 191, 382 (1930) 107. Ganguli, *Адсорбция газов* (N_2, Ar, CO, CO_2, NH_3, CH_4, C_2H_6), *твердыми телами*, J Phys. Ch.", 34, 665 (1930). 108. Benton und White, *Адсорбция водорода никелем при низких температурах*, „J. Am. Ch. Soc.", 52, 2325 (1930). 109. Magnus und Müller, *Адсорбция хлора силикагелем*, „Z. Phys. Ch. A.", 148, 241 (1930). 110. Peters und Weil, *К вопросу о разделении* Ar, Kr и Xe *путем адсорбции углем*, „Z. angew. Ch.", 43, 608 (1930). 111. Sameschima, *Адсорбция аммиака древесным углем*, „Bull. Chem Soc. Japan", 5, 173 (1930). 112. Magnus und Windeck, *Адсорбция этилена на угле, силикагеле и гидрате окиси алюминия*, „Z. Phys. Ch A.", 153, 113 (1931) 113. Curry, *Адсорбция газов на поверхности стекла*, „J. Phys. Ch.", 35, 859 (1931).

114. **Bemmelen,** *Адсорбция Диссертация.* 115. **Zsigmondy,** *Теория обезвоживания и оводнения гелей,* „Z. anorg. Ch.", **71,** 356 (1911). 116. **Zsigmondy, Bachman und Stevenson,** *Прибор для определения изотерм сорбции паров,* „Z. anorg. Ch.", **75,** 189 (1912) 117. **Anderson,** *Исследование сорбции паров* H_2O, C_2H_5OH, C_6H_6 *гелем кремневой кислоты,* „Z. Phys. Ch.", **88,** 191 (1914) 118. **Гурвич,** *Физико-химические аттракционные силы,* „Ж. Русск. хим. общ., **47,** 805 (1915), „Z. Phys. Ch.", **87,** 323 (1914) 119. **Williams,** *Адсорбция сернистого газа древесным углем при—10°* „Proc Edinburgh", **37,** 161 (1917). 120. **Bachman,** *Изотермы сорбции паров телами с гелеобразной структурой,* „Z. anorg. Ch.", **100,** 1 (1917). 121. **Gustafson,** *Исследование сорбции паров углем,* Arkiv för Kemi, Min. och. Geol., 7 (1 19). 122. **Gavack and Patrick,** *Адсорбция серни того газа силикагелем,* „J. Am. Ch. Sc.", **42,** 94 (192) 123. **Driver and Firth,** *Сорбция насыщенных паров животным углем,* „J. Chem. Soc.", **121,** 2409 (1922). 124. **Gustaver,** *Сорбция паров углями,* „Koll. Beich.", **15,** 185 (1922). 125. **Гурвич,** *Физико-химические аттракционные силы,* „Koll. Zt.", **32,** 80 (1923), 126. **Carver,** *Адсорбция паров толуола на плоской поверхности стекла.* „J. Am. Chem. Soc.", **45,** 63 (1923). 127. **Coolidge,** *Адсорбция паров древесным углем,* „J. Am. Ch. Soc.", **46,** 596 (1924). 128. **Weigel und Steinkopf,** *Поглощение паров органических жидкостей шабизитом,* „Z. f. Kristallogr.", **61,** 125 (1924). 129 **Haffine and Lenher,** *Адсорбция водяных паров плоскими поверхностями стекла и платины,* „J. Phys. Ch.", **127,** 1559 (1925). 130. **d'Huart,** *Адсорбция водяного пара и других паров поверхностью стекла,* „Compt Rend.", стр. 1594 (1925), 131. **Patrick and Long,** *Адсорбция бутана силикагелем,* „J. Phys. Ch.", **29,** 336 (1925). 132. **Patrick and Opdycke,** *Адсорбция паров силикагелем,* „J. Phys. Ch.", **29,** 601 (1925). 133. **Patrick, Preston and Owens,** *Адсорбционные явления вблизи критической температуры,* „J. Phys. Ch.", **29,** 421 (1925). 134. **Urbain,** *Адсорбция паров углем,* „Compt. Rend.", **180,** 63 (1925). 135. **Coolidge,** *Интерпретация изотерм и изостер адсорбции,* „J. Am. Ch. Soc.", **48,** 1795 (1926). 136. **Tryhorn and Wyatt,** *Адсорбция насыщенных паров углем,* „Trans. Faraday Soc.", **22,** 134 (1926). 137. **Coolidge,** *Адсорбция водяных паров древесным углем,* „J. Am. Ch. Soc.", **49,** 708 (1927). 138. **Coolidge,** *Адсорбция пара ртути древесным углем,* „J. Am. Ch. Soc.", **49,** 1949 (1927). 139. **Lehner,** *Адсорбция пара бензола плоскими поверхностями стекла, кварца и платины,* „J. Ch. Soc.", стр. 272 (1927). 140. **Polanyi und Welke,** *Исследование адсорбции* SO_2 *на угле при малых давлениях,* „Z. Phys. Ch.", **132,** 371 (1928). 141. **Traube und Birutowitsch,** *Адсорбция паров углем и силикагелем,* „Kol. Zt.", **44,** 233 (192). 142. **Tryhorn and Wyatt,** *Адсорбция смесей паров кокосовым углем,* „Trans. Faraday Soc", **24,** 36 (1928). 143. **Chaplin,** *Сорбция паров активным углем в области малых давлений,* „Proc. Roy. Soc. A.", **121,** 344 (1928). 144. **Klosky and Woo,** *Адсорбция смесей паров на* TiO_2*-геле,* „J. Phys Ch.", **32,** 1387 (19 8). 145. **Smits,** *Адсорбция паров на кварцевых и стеклянных стенках,* „J. Chem. Soc.", стр. 2952 (1 28). 146. **Allmand, Chaplin and Sheils,** *Адсорбция паров воды активным углем в присутствии воздуха,* „J. Phys. Ch.", **33,** 1151 (1929). 147. **Allmand and Hand,** *Адсорбция паров воды активным углем в присутствии азота,* „J. Phys. Ch.", **33,** 1161 (1929). 148. **Shiels,** *Адсорбция паров ртути активным углем,* „J. Phys. Chem.", **33,** 1398 (1929) 149. **Ракузин,** *Адсорбция паров ртути и сулемы активным древесным углем,* „Münch. med. Wchschr.", **75,** 1881 (1929). 150. **Bosshard und Iond,** *Адсорбция паров силикагелями,* „Helv chim. Acta", **12,** 105 (1929). 151. **Allmand, Hand, Manning and Shiels,** *Сорбция паров воды активным древесным углем,* „J Phys. Ch.", **33,** 1682, 1694 (1929) 152. **Lambert and Clark,** *Адсорбция паров бензола гидратами окиси железа и силикагелем,* Proc. Roy. Soc. A., **122,** 497 (1929). 153. **Isselstein,** *Адсорбция паров стеклянным порошком с известной поверхностью,* „Phys Zt.", **29,** 873 (1929). 154. **Сапожников, Окатов и Сюссаров,** *Адсорбция двуокиси азота силикагелем,* „Ж. Русск. хим. общ.", **61,** 1353 (1929). 155. **Mc. Bain and Britton,** *О природе сорбции углем газов под большим давлением,* „J. Am. Ch Soc", **52,** 2198 (1930). 156. **Mc. Bain, Lucas and Chapman,** *Сорбция органических паров эвакуированными углями из сахара,* „J Am. Ch. Soc." **52,** 2668 (1930) 157. **Allmand and Chaplin,** *Сорбция паров* CCl_4 *активным углем при малых давлениях,* „Proc. Roy. Soc. A.", **129,** 2 5. 252 (1930) 158. **Allmand and Puttick,** То же, „Proc. Roy. Soc A.", **130,** 197 (1930). 159 **Allmand and King,** *Сорбция паров воды при малых давлениях активными углями,* „Proc. Roy. Soc. London A", **130,** 210 (1930). 160. **Mc.**

Bain, Bakr and Smith, *Сорбция органических паров активным углем из сахар* „J. Phys. Chem.", **34**, 1439 (1930). 161. **Burrage,** *Новый метод определения изотер сорбции паров на угле,* „J. Phys. Chem.", **34**, 2202 (1930). 162. **Pidgeon and Mas** *Сорбция паров воды деревом,* „J. Am. Ch. Soc.", **52,** 1053 (1930). 163. **Baba,** *А сорбция паров шабазитом,* „Bull. Chem. Soc. Japan", **5,** 190 (1930). 164. **Foote an Dixon,** *Адсорбция паров воды и бензола двуокисью марганца,* „J. Am. Ch. Soc., **52,** 2170 (1930). 165 **Patrick,** *Адсорбция паров силикагелем,* „Colloid Symphosiu Monograph.", **7,** 129 (1930) 166. **Hirata,** *Исследование адсорбции паров на угле пр помощи рентгеновых лучей,* „Scient Papers Inst. phys. chem. Res.", **14,** 71 (1930 167. **Foote and Dixon,** *Отравляющее действие водяного пара на адсорбци углекислого газа двуокисью марганца,* „J. Am. Ch. Soc.", **53,** 55 (1931). 168. **Schlüte** *Адсорбция паров* CS_2, и C_6H_{12} *на порошках стекла и серебра,* „Z. Phys Ch. A." **153,** 68 (1931). 169. **Pearce and Tylor,** *Адсорбция органических паров активны углем III,* „J. Phys Ch.", **35,** 1091 (1931). 170 **Pearce and Iohnstone,** *Адсорбци паров метана и его хлоропроизводных углем из скорлупы кокосовых орехов* J. Phys. Ch.", **34,** 1260 (1930).

III. Теплота сорбции газов и паров

171. **Williams,** *Адсорбция* SO_2, *углем при*—10°, „Proc. Roy. Soc. Edinburgh." **37,** 161 (1917). 172. **Harkins and Ewing,** *Теплоты адсорбции и плотности углей для противогазов,* „Proc. Nat Acad Amer.", **6,**49 (1920). 173 **Lamb and Coolige,** *Теплоты адсорбции паров древесным углем,* „J. Am. Ch. Soc.", **42,** 11 6 (1920). 174. **Mc. Lean,** *Тепловой эффект адсорбции газов древесным углем,* „Trans. Roy. Soc Canada", **15,** 73 (1921). 175. **Bleuch and Garner,** *Теплоты адсорбции кислорода древесным углем,* „J. Chem. Soc.", **125,** 1288 (1924). 176 **Lehner,** *Адсорбция водяного пара плоской кварцевой пластинкой. Изостерические теплоты адсорбции на кремнии и платине,* „J. Chem. Soc.", стр. **1785** (1926). 177. **Magnus und Braner,** *Тепловой эффект адсорбции углекислого газа на угле,* „Z. anorg. Ch", **151,** 150 (1926). 178. **Whitenhouse,** *Теплоты адсорбции газов древесным углем,* „Soc. Chem. Ind.", **45,** 13 (1926). 179. **Gregg,** *Теплоты адсорбции газов на угле.* „J. Chem, Soc.", **129,** 1494 (1927). 180. **Keyes and Marschall,** *Теплоты адсорбции смеси газов и паров на угле,* „J. Am. Ch. Soc.", **49,** 159 (1927). 181. **Magnus und Kälberer,** *Тепловой эффект адсорбции углекислого газа на угле,* „Z. anorg. Ch.", стр. 357 (1927). 182. **Garner and Mc. Kie,** *Теплоты адсорбции кислорода на угле,* „J. Chem. Soc.". стр. 2451 (1927). 183. **Ward and Rideal,** *Теплоты адсорбции кислорода на угле,* „J. Chem. Soc." стр 3117 (1927). 184. **Pearce and Kinley,** *Теплоты адсорбции органических паров на древесном угле при* 25°, „J. Phys. Ch.", **32,** 360 (1928). 185. **Mc. Kie,** *Теплоты адсорбции кислорода углем,* „J. Chem. Soc.", стр. 2870 (1928). 186. **Bull and Garner,** *Теплоты адсорбции кислорода и азота древесным углем,* „Nature", **124,** 409 (1929). 187. **Magnus und Giebenhain,** *Колориметрические определения теплот адсорбции,* „Z. Phys. Ch. A.", **143,** 265 (1929). 188. **Herzfeld,** *Теплоты адсорбции газов твердыми телами,* „J. Am. Chem. Soc.", **51,** 2608 (1929). 189. **Cameron,** *Теплоты адсорбции кислорода и паров спирта древесным углем,* „Trans. Faraday Soc.", **26,** 239 (1930). 190. **Magnus, Giebenhain und Velde,** *Теплоты адсорбции сернистого газа на угле,* „Z. Phys. Ch. A.", **150,** 285 (1930). 191. **Kruyt and Modderman,** *Теплоты адсорбции и их значение для адсорбционных проблем,* „Chem. Rev.", **7,** 259 (1930). 192. **Pearce and Read,** *Теплоты адсорбции органических паров древесным углем при* 25 и 50°, „J Phys. Ch.", **35,** 905 (1931) 193. **Ewing,** *Теплоты смачивания и адсорбции на окиси цинка,* „Ind. Eng. Chem.", **23,** 427 (1931).

---

4 ГЛАВА

АДСОРБЦИЯ РАСТВОРЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

50. Введение. При адсорбции растворенных веществ имеет место адсорбция двух сортов молекул — молекул растворенного вещества и растворителя, т. е. адсорбция смеси двух веществ. Для качественной характеристики рассматриваемой системы мы можем в первом приближении применить „правило вытеснения“, справедливое для адсорбции смеси газов, согласно которому каждый компонент в смеси адсорбируется менее, чем вне ее, причем компонент, относительно более адсорбирующийся отдельно, относительно более адсорбируется и в смеси (стр. 69). Поэтому мы ожидаем меньшей величины адсорбции веществ в растворенном состоянии по сравнению с газообразным, в особенности для разбавленных растворов, в которых второй компонент смеси (растворитель) находится в значительно преобладающем количестве, в условиях наиболее благоприятных для адсорбции. Согласно (149) величина адсорбции преобладающего компонента смеси практически такая же, как вне смеси, следовательно для разбавленных растворов возможно считать в первом приближении величину адсорбции растворителя как не зависящую от концентрации растворенного вещества.

Изложенные качественные соображения вполне подтверждаются на опыте: максимальная величина адсорбции углем растворенных веществ обычно заключается в пределах 0,5—8 *мМ/г*, для газов и паров мы имеем от 9,2 *мМ/г* для одного из наименее адсорбирующихся газов—азота ($T=196°$, Мак Бэн [15b]) до 41 *мМ/г* для пентана и 91 *мМ/г* для сернистого углерода ($T=273°$, Поляни [34]) *.

В дальнейшем мы исключительно ограничимся рассмотрением явления адсорбции растворенных веществ твердыми адсорбентами в области разбавленных растворов, для которых величина адсорбции растворителя практически неизменна и может быть учитываема в качестве постоянного фактора. Отсутствие общей теории адсорбции растворенных веществ принуждает нас ограничиться качественным разбором явления с точки зрения основного термодинамического следствия — уравнения Гиббса. Мы дадим более элементарный вывод этого уравнения применительно к адсорбции растворенного вещества на поверхности раздела жидкость—газ в целях иметь более простую схему рассуждений. Это уравнение остается справедливым и для поверхности раздела жидкость — жидкость и может быть по аналогии перенесено на поверхность раздела твердый адсорбент — растворитель.

51. Уравнение изотермы адсорбции Гиббса. Вообразим некоторую массу жидкости, содержащую нелетучее растворенное вещество, вне действия силы тяжести. В этом случае жидкость будет иметь шарообразную форму, характеризующуюся наименьшей поверхностью, и граничить с пространством, наполненным ее насыщенным паром. Всякое изменение формы жидкости при неизменном объеме будет соответствовать увеличению ее поверхности. Однако если масса жидкости имеет форму отличную от шарообразной, то

---

* По Поляни сорбция пентана и сернистого углерода представляет собой адсорбцию, а не капиллярную конденсацию.

мы можем легко представить себе как увеличение, так и уменьшение поверхности жидкости при постоянном ее объеме. В самом деле, всякое изменение формы жидкости приближающее ее к наиболее симметричной шарообразной форме, будет сопровождаться уменьшением величины поверхности, напротив изменение формы в противоположном направлении вызовет увеличение поверхности жидкости.

Масса жидкости может быть уменьшена путем изотермической перегонки, происходящей при уменьшении давления пара в пространстве вокруг жидкости; при увеличении давления пара будет происходить конденсация пара на поверхности жидкости, т. е. увеличение ее массы. В общем случае эти процессы будут сопровождаться изменением поверхности жидкости, которое мы можем компенсировать соответствующим изменением ее формы и таким образом получить необходимое в процессе вывода уравнения Гиббса изменение массы жидкости при неизменной величине ее поверхности.

Обозначим через S величину поверхности раздела жидкость — пар, V — объем жидкости, σ — поверхностное натяжение поверхности раздела, c — концентрацию раствора и p — осмотическое давление растворенного вещества. Так как мы рассматриваем адсорбцию веществ из разбавленных растворов, то по Вант-Гоффу уравнение состояния растворенного вещества совпадает с уравнением состояния идеальных газов:

$$p = cRT. \tag{246}$$

Вообразим следующий обратимый изотермический круговой процесс:*

1. Разбавляем раствор при $S = \text{const}$, увеличивая его объем на dV. Осмотические силы совершают работу:

$$dA_1 = p\,dV.$$

Изменение объема на dV приводит к изменению величины поверхностного натяжения, которая принимает новое значение:

$$\sigma_1 = \sigma + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial V}\right)_s dV.$$

2. Увеличиваем при $V + dV = \text{const}$ поверхность жидкости S на величину dS. Для этой цели затрачиваем работу:

$$dA_2 = -\sigma_1\,dS = -\left[\sigma + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial V}\right)_s dV\right]dS.$$

В результате этого процесса осмотическое давление раствора изменяется ** и становится равным:

$$p_1 = p + \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_v dS.$$

3. При неизменной поверхности $S + dS = \text{const}$ удаляем из раствора объем растворителя dV, затрачивая осмотическую работу:

$$dA_3 = -p_1 dV = -\left[p + \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_v dS\right]dV.$$

---

* Вывод заимствован у A. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik, Leipzig (1930) стр. 476.

** Увеличение S вызывает дополнительную адсорбцию, приводящую к уменьшению концентрации и осмотического давления растворенного вещества.

4. Приводим систему в первоначальное состояние, уменьшая при $V=\text{const}$ поверхность жидкости на dS; при этом процессе выделяется энергия:

$$dA_4 = \sigma dS.$$

Таким образом мы совершили изотермический и обратимый круговой процесс. Согласно второму принципу термодинамики:

$$dA_1 + dA_2 + dA_3 + dA_4 = 0.$$

Приравнивая нулю сумму вычисленных работ, получаем:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_v,$$

или вводя промежуточное переменное диференцирования c:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c}\right)_s \left(\frac{\partial c}{\partial V}\right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)_v \left(\frac{\partial c}{\partial S}\right)_v. \qquad 247$$

Если n — число молей растворенного вещества в объеме V, то

$$c = \frac{n}{V} \text{ и } \left(\frac{\partial c}{\partial V}\right)_s = -\frac{n}{V^2} = -\frac{c}{V}.$$

Согласно (246) $\left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)_v = RT.$

Подставляя полученные значения производных в уравнение (247), находим:

$$\frac{c}{V}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c}\right)_s = RT\left(\frac{\partial c}{\partial S}\right)_v.$$

Вводя V под знак диференцирования производной $\left(\frac{\partial c}{\partial S}\right)_v$ и замечая, что $c \,.\, V = n$, имеем:

$$V\left(\frac{\partial c}{\partial S}\right)_v = \left(\frac{\partial Vc}{\partial S}\right)_v = \left(\frac{\partial n}{\partial S}\right)_v$$

$$\left(\frac{\partial n}{\partial S}\right)_v = \frac{c}{RT}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c}\right)_s.$$

Уменьшение числа молей n растворенного вещества в объеме раствора при увеличении поверхности возможно только в том случае, когда растворенное вещество уплотняется (концентрируется) на поверхности раздела. Поэтому это **уменьшение числа молей**, отнесенное к единице поверхности, представляет собой величину адсорбции α, т. е. избыток растворенного вещества на единице поверхности раздела.

$$\alpha = -\left(\frac{\partial n}{\partial S}\right)_v.$$

Вводя значение a, мы получаем уравнение Гиббса:

$$a = -\frac{c}{RT}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c}\right)_{s,T}. \qquad 248$$

Это уравнение представляет собой в неявной форме уравнение изотермы адсорбции. Вещества, понижающие поверхностное натяжение (энергию) поверхности раздела $\left[\frac{\partial \sigma}{\partial c} < 0\right]$, уплотняются на поверхности — случай положительной адсорбции $a > 0$. Напротив, если вещество повышает поверхностное натяжение, то $\frac{\partial \sigma}{\partial c} > 0$ и $a < 0$, т. е. молекулы растворенного вещества изгоняются с поверхности раздела, и концентрация вещества в растворе повышается (отрицательная адсорбция). Таким образом по Гиббсу причиной положительной адсорбции является способность вещества понижать поверхностное натяжение (энергию) раствора. Молекулы растворенного вещества, переходя в поверхностный слой (на поверхность раздела), уменьшают запас свободной энергии (поверхностной энергии) системы и тем самым переводят ее в новое устойчивое состояние равновесия. С этой точки зрения адсорбционный процесс является энергетически необходимым.

52. Тепловой эффект адсорбции растворенного вещества. Работа обратимого и изотермического переноса моля растворенного вещества из объема раствора в адсорбированный слой φ представляет собой изменение свободной энергии системы в процессе адсорбции 1 моля растворенного вещества (точнее энергия, рассчитанная на 1 адсорбированный моль).

$$\varphi = F. \qquad 249$$

С другой стороны, согласно определению φ является потенциалом поля адсорбента (стр. 46), значение которого легко вычисляется для разбавленных растворов. Аналогично (152) и (154) получаем:

$$\varphi = -RT \ln \frac{C_s}{C}, \qquad 250$$

где C_s — концентрация вещества в поверхностном слое, и C — в объеме раствора. Тепловой эффект адсорбции, рассчитанный на 1 моль адсорбированного вещества при постоянных температуре и объеме системы, согласно первому началу термодинамики равен изменению внутренней энергии системы * в процессе адсорбции.

$$Q = -U^{**}. \qquad 251$$

Согласно уравнению Гиббса-Гельмгольца

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_T.$$

* Рассчитанной на моль адсорбированного вещества.

** Согласно принятым обозначениям выделившееся тепло в термохимии считается положительным, а в термодинамике отрицательным.

Подставляя значения (249) и (251), получаем:

$$Q = -\varphi + T\left(\frac{\partial\varphi}{\partial T}\right)_T \cdot \qquad 252$$

Для изостерического процесса $a = \text{const}$, т. е. $C_s = \text{const}$; при соблюдении этого условия (250) и (252) дают:

$$Q = RT^2\left(\frac{\partial \ln c}{\partial T}\right)_a, \qquad 253$$

т. е. мы получили уравнение, совпадающее с (83); Q представляет собой диференциальную теплоту адсорбции q_d.

$$q_d = RT^2\left(\frac{\partial \ln c}{\partial T}\right)_a \cdot \qquad 253a$$

Уравнение (253а) дает возможность вычислить диференциальную теплоту адсорбции согласно двум изотермам адсорбции (подробности см. на стр. 135).

Уравнения (248) и (253а) совпадают с выведенными ранее уравнениями для границы раздела газ — твердое тело (см. 83 и 95); они могут быть по аналогии перенесены на границу раздела жидкость — твердое тело.

Изложенный вывод уравнения (253) принадлежит П. А. Ребиндер *.

53. Экспериментальные методы исследования адсорбции растворенных веществ. Обычно на опыте исследуется зависимость величины адсорбции от равновесной концентрации раствора при постоянной температуре. Мы выясним в дальнейшем, что изменение температуры значительно менее влияет на величину адсорбции растворенного вещества, чем на адсорбцию газа; поэтому во многих случаях колебание температуры в пределах 1—2° практически не отражается на результатах опыта. По этой причине весьма часто опыты адсорбции проводят при комнатной температуре, не пользуясь термостатом; последний является необходимым лишь в специальных исследованиях изотерм адсорбции при различных температурах.

Опыты адсорбции производятся следующим образом: в пробирки вносятся точные навески адсорбента и наливаются пипетками определенные объемы раствора известной концентрации. Пробирки закрываются пришлифованными пробками или запаиваются и помещаются в специальную машинку для перебалтывания. Перемешивание содержимого пробирок производится до тех пор, пока не установится адсобрционное равновесие; время установления равновесия определяется из предварительных опытов. По окончании перемешивания пробирки с растворами помещаются в центрифугу и после полного осаждения адсорбента вскрываются, прозрачный раствор из каждой из них отбирается пипеткой и анализируется обычно путем титрования. Иногда взамен центрифугирования дают раствору спокойно стоять до полного осаждения адсорбента или просто отфильтровывают его через маленький фильтр, отбрасывая первые порции фильтрата. Для определения концентрации растворенного вещества кроме титрования применяют всевозможные химические и физические методы (например калориметр в случае окрашенных растворов, интерферометр и т. п.).

---

* P. Rehbinder, «Physik. Zeitschr.», **27**, 825 (1926).

Зная начальную концентрацию C_0, равновесную концентрацию раствора после опыта C, объем раствора V и массу адсорбента m, вычисляют адсорбированное количество вещества. Для разбавленных растворов возможно пренебречь изменением концентрации раствора, происходящим при адсорбции растворителя. Выражая концентрации растворов в миллимолях в литре (*мМ/л*) или миллиэквивалентах в литре (*мЕ/л*), получим величину адсорбции в миллимолях на грамм адсорбента (*мМ/г* или *мЕ/г*). Если V первоначальный объем раствора в *см*³, соответствующий массе адсорбента m грамм, то величина адсорбции выразится:

$$a = \frac{(C_0 - C)\,V}{1000\,.\,m}\ мМ/г\quad (мЕ/г). \qquad 254$$

В немногих случаях бывает известна удельная поверхность адсорбента и тогда величину адсорбции относят к единице поверхности.

Каждый из описанных опытов дает одну точку, отвечающую изотерме. Для получения различных точек изотерм возможно пользоваться тремя способами:

1. Производя опыты с постоянными навесками адсорбента и равными объемами растворов различных концентраций. Чем слабее первоначальный раствор, тем будем иметь меньшую равновесную концентрацию.

2. Оставляя неизменной концентрацию раствора и его объем, но изменяя навеску адсорбента. Очевидно, что большей навеске будет соответствовать меньшая равновесная концентрация раствора.

3. Изменяя объем раствора неизменной начальной концентрации при постоянной навеске адсорбента. Этот метод неудобен и практически редко применяется.

Во всех случаях вычисление величины адсорбции растворенного вещества из разбавленных растворов ведется по формуле (254).

Описанная простая методика применима главным образом для изучения адсорбции растворенных веществ, не зависящей от присутствия газов, входящих в состав воздуха, также поглощаемых адсорбентом. Как показали опыты Шилова и Чмутова, а также Фрумкина и его сотрудников (стр. 168, 169), величина адсорбции сильных электролитов на угле в значительной степени определяется присутствием кислорода (например из воздуха), поэтому исследование таких систем ведется с предварительно обезгаженными углем и растворами и требует сложной аппаратуры. См. работы указанных авторов [256), 259)].

54. Скорость адсорбции растворенных веществ и время установления адсорбционного равновесия. Скорость адсорбции растворенного вещества в значительной степени определяется условиями опыта. Как и в случае газов, при внесении адсорбента в раствор происходит быстрое извлечение молекул, переходящих на поверхность адсорбента из частей раствора, непосредственно примыкающих к поверхности. Убыль растворенного вещества в этом обедневшем молекулами слое восполняется путем диффузии. Скорость диффузии растворенных веществ весьма мала по сравнению с газами, поэтому в одинаковых как и для газов условиях опыта (в отсутствии перемешивания раствора) теоретически возможно ожидать весьма медленного течения адсорбционного процесса.

Энергичное перемешивание раствора выравнивает концентрацию раствора в объеме и вблизи поверхности адсорбента, и тем самым устраняется побочный процесс диффузии *, обусловливающий малую скорость адсорбции. Результаты опытов Марка [203] и Арендта [205] вполне отвечают этим соображениям. Авторы исследовали скорость адсорбции и время установления равновесия при адсорбции веществ с большой величиной частиц: крахмала, альбумина и гуммиарабика на осадках углекислых стронция, бария и, в некоторых опытах, угля. Авторы нашли, что при достаточно энергичном перемешивании состояние адсорбционного равновесия устанавливается в течение 5 сек при адсорбции на $SrCO_3$ и $BaCO_3$ и соответственно в течение 2 мин. при адсорбции крахмала на угле. Уменьшение интенсивности перемешивания значительно понижает скорость адсорбции. Для адсорбции вещества с меньшей величиной частиц (молекул) в аналогичных условиях следует ожидать еще более высоких скоростей адсорбции.

Для пористых адсорбентов явление изменяется существенным образом, ибо перемешивание раствора практически не происходит в порах адсорбента, и его внутренняя поверхность достигается в результате медленной диффузии растворенного вещества в узких порах. Поэтому теоретически возвозможно ожидать весьма медленного течения адсорбционного процесса для мелкопористых адсорбентов Согласно опытам Фишера время установления адсорбционного равновесия при адсорбции янтарной кислоты, иода и красок составляет для крупнопористых древесных и животных углей несколько минут в противоположность мелкопористому углю из скорлупы кокосовых орехов, для которого это время исчисляется часами ** В табл 28 приведены опыты автора [292] по адсорбции пропионовой и валерьяновой кислот на углях из сахара с различным характером пористости. Уголь I имеет наиболее крупные поры и легко доступную поверхность, остальные угли расположены в порядке уменьшающейся пористости, и таким образом уголь IV обладает наиболее мелкими и трудно доступными порами. Опыты адсорбции производились из водных растворов; начальная концентрация кислот 0,01 *N*.

Таблица 28

Уголь	Время установления адсорбционного равновесия	
	Пропионовая кислота	Гептиловая кислота
I	> 1 часа	2 часа
II	3 суток	∽ 32 суток
III	10 суток	—
IV	> 30 суток	≫ 31 суток

Из таблицы следует, что для гептиловой кислоты, обладающей более крупной молекулой, адсорбция происходит медленнее и состояние равновесия достигается в более значительные промежутки времени.

* Для адсорбентов с легко доступной поверхностью (аморфные осадки, кристаллы);
** H. Fischer, неопубликованные опыты, см. Freundlich-Bikerman, [43] стр 242.

55. Адсорбционное равновесие и изотерма адсорбции растворенного вещества. Обратимость адсорбционного равновесия (стр. 12) доказывают опыты Фрейндлиха [194], показавшие независимость величины адсорбции от пути, по которому достигается равновесие. Фрейндлих провел две параллельных серии опытов. В первой серии 1 *г* угля перемешивался с объемом *V* раствора определенной начальной концентрации C_0. По достижении состояния равновесия величина адсорбции определялась обычным путем. Во второй серии опытов 1 *г* угля взбалтывался с половинным объемом (0,5 *V*) в два раза более концентрированного раствора ($2C_0$), что приводило к большей величине адсорбции. По достижении равновесия раствор разбавлялся 0,5 *V* оъемами чистого растворителя, и таким образом опыты второй серии по содержанию адсорбента, растворителя и растворенного вещества становились эквивалентными опытам первой серии. После вторичного установления равновесия определялась величина адсорбции, которая практически совпадала с полученной в первой серии. Числовые результаты опытов приведены в табл. 29, где через *C* обозначена равновесная концентрация раствора.

Таблица 29

$T = 298°$

	$C \frac{мМ}{л}$	$a \frac{мМ}{г}$	Примечания
Уксусная кислота из водного раствора . . .	60,78	0,802	1 *г* угля + 100 *см*³ CH_3COOH 68,8 $\frac{мМ}{л}$ Время опыта 20,5 часа
То же	60,64	0,816	1 *г* угля + 50 *см*³ CH_3COOH 137,6 $\frac{мМ}{л}$ После 21 часа перемешивания раствор разбавлен 50 *см*³ воды и вновь перебалтывался 3 часа
Бензойная кислота из раствора в бензоле .	117,7	1,44	1 *г* угля + 100 *см*³ C_6H_5COOH 132,1 $\frac{мМ}{л}$
То же	117,9	1,42	1 *г* угля + 50 *см*³ C_6H_5COOH 264,2 $\frac{мМ}{л}$ Перемешивался 2 часа. После разбавления 50 *см*³ бензола раствор вновь перемешивался

При увеличении концентрации растворенного вещества величина адсорбции возрастает. Для относительно мало адсорбирующихся веществ при достаточном повышении их концентрации достигаемая величина адсорбции почти не изменяется при дальнейшем умеренном повышении концентрации раствора (предел адсорбции). Достижение предельной постоянной величины адсорбции также вероятно для растворов, в которых растворитель мало адсорбируется по сравнению с растворенным веществом. В общем случае хорошо адсорбирующегося растворителя происходит непрерывное вытеснение адсорбированных молекул растворителя по мере возрастания концентрации растворенного вещества, т. е. освобождаются новые участки на поверхности адсорбента, связывающие молекулы растворенного вещества. Действительно

Вильямс [200], исследуя адсорбцию углем уксусной кислоты из водного раствора для всего интервала концентраций (вплоть до 100 % CH_3COOH), наблюдал непрерывное возрастание величины адсорбции уксусной кислоты по мере увеличения ее концентрации. Другими авторами описана более сложная картина при адсорбции веществ из концентрированных растворов.

В тех случаях, когда растворенное вещество адсорбируется много более растворителя, изотерма адсорбции удовлетворительно выражается уравнением Лэнгмюра (B. Bancelin [222]) *. Более часто применяется эмпирическая формула Фрейндлиха (227а), хорошо подтверждающаяся на опыте в области разбавленных растворов:

$$a = \beta c^{\mu}, \qquad 227а$$

или

$$\lg a = \lg \beta + \mu \lg c, \qquad 255$$

т. е. в случае справедливости уравнения (227а) логарифм величины адсорбции является линейной функцией логарифма концентрации. На рис. 47 изображены графически результаты опытов адсорбции растворенных веществ (Freundlich — Bikerman [43]). Цифровые обозначения соответствуют:

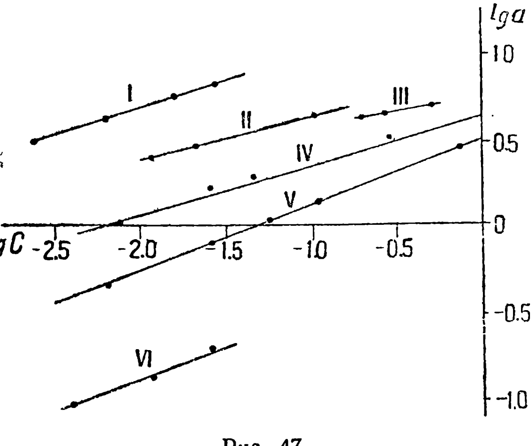


Рис. 47.

I	адсорбция	брома из водного раствора кровяным углем.		
II	„	изоамилового алкоголя	„	„
III	„	фенола „	„	„
IV	„	янтарной кислоты	„	„
V	„	бензойной кислоты	„	„
VI	„	пикриновой кислоты из этилового спирта шелком.		

Таким образом приведенные данные опыта хорошо удовлетворяют уравнению (227а).

Показатель μ уравнения изотермы (227а) для растворенных веществ колеблется в пределах от 0,1 до 0,5. Как правило он менее, чем для газовой адсорбции (Фрейндлих [43]).

Если известно уравнение изотермы адсорбции, то легко вычислить навеску адсорбента, понижающую концентрацию растворенного вещества до определенной заданной величины C при начальной концентрации раствора C_0 и его объеме V. Очевидно, что C является равновесной концентрацией раствора; величины C_0, C, V и m связаны уравнением (254). Определяя из (254) m и выражая a через равновесную концентрацию, согласно уравнению изотермы (227а) находим:

$$m = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{1000\ a} = \frac{(C_0 - C)\,V}{1000\ \beta} \cdot C^{-\mu}. ** \qquad 256$$

* Согласно опытам Густавера [124] изотерма адсорбции пикриновой кислоты углем удовлетворительно выражается уравнением Лэнгмюра.

** C_0 и C выражены в *мМ/л*, V — в *см*³ и a — в *мМ/г*.

56. Зависимость величины адсорбции растворенного вещества от температуры. При повышении температуры величина адсорбции растворенного вещества убывает. С качественной стороны картина явления вполне аналогична уже рассмотренному случаю газовой адсорбции. На рис. 48 изображены изотермы адсорбции уксусной кислоты кровяным углем из водного раствора для различных температур *. При сравнении рис. 1, изображающего семейство изотерм адсорбции окиси углерода на угле, и рис. 48 бросается в глаза значительно более слабое влияние температуры на адсорбцию растворенных веществ.

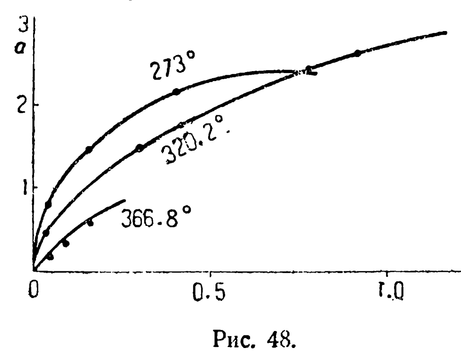


Рис. 48.

Для уравнения изопикны растворенного вещества мы имеем эмпирическую формулу Фрейндлиха, вполне тождественную по форме с уравнением изобары (231).

$$\lg \dot{a}_T = \lg a_{237} - (\zeta - \xi \lg C)\ [T - 273]. \qquad 257$$

В табл. 30 приведены найденные на опыте и вычисленные по уравнению (257) величины адсорбции уксусной кислоты кровяным углем из водного раствора для постоянной равновесной концентрации $C = 0{,}1M$ (Фрейндлих).

Таблица 30

$\zeta = 0{,}00055$, $\xi = 0{,}00395$

T	$a\ \frac{мM}{г}$ найд	$a\ \frac{мM}{г}$ выч.
273,2	1,15	1,17
323,4	0,73	0,70
367,0	0,47	0,44

Интересно сравнить по опытным данным относительное уменьшение величины адсорбции при повышении температуры для растворенного вещества (CH_3COOH из водного раствора на угле) и газа (CO на угле) при одинаковых равновесных концентрациях газа и растворенного вещества ($C = 45$ *мМ/л* или $p = 76$ *см* ртутного столба). Для уксусной кислоты повышение температуры от 273,2° на 50,2° вызывает уменьшение величины адсорбции в 1,4 раза, соответственно для окиси углерода возрастание температуры на 46,2° (от 273,2°) снижает величину адсорбции в 3,7 раза.

57. Зависимость адсорбции от природы растворенного вещества. В этом параграфе мы будем рассматривать адсорбцию неэлектролитов и слабых электролитов, диссоциация которых не играет существенной роли в адсорбционном процессе. Механизм адсорбции сильных электролитов совершенно иной, нежели у недиссоциированных или мало диссоциированных растворенных веществ; он будет изложен отдельно.

1. Величина адсорбции растворенного вещества единицей массы адсорбента, как и для газовой адсорбции, выражается:

$$a = \alpha s. \qquad 7$$

---

* Freundlich-Bikerman[43], стр. 254.

С точки зрения термодинамики адсорбция a единицей поверхности раздела твердой (адсорбент) и жидкой (растворитель) фазы при постоянных температуре и равновесной концентрации раствора определяется способностью растворенного вещества понижать поверхностную энергию σ_{12} поверхности раздела:

$$a = -\frac{c}{RT}\left(\frac{\partial \sigma_{12}}{\partial c}\right)_{s,T}. \qquad 258$$

Вещество, в наибольшей степени понижающее поверхностную энергию поверхности раздела адсорбент — растворитель, т. е. обладающее наибольшей поверхностной активностью $\left(-\frac{\partial \sigma_{12}}{\partial c}\right)$, относительно более адсорбируется. Однако мы не имеем возможности непосредственно измерить поверхностную энергию поверхности раздела твердое тело—жидкость, поэтому рассуждения, основанные на уравнении (258), имеют только качественный характер. Поверхностная активность легко определяется на опыте для поверхности раздела жидкость — жидкость или жидкость — газ *; результаты многочисленных измерений приводят к выводу о различном относительном расположении веществ в порядке возрастающей поверхностной активности на различных поверхностях раздела. В некоторых случаях вещество поверхностно неактивное на одной поверхности раздела (например сахар, повышающий поверхностное натяжение поверхности раздела вода — воздух и поэтому адсорбирующийся отрицательно) оказывается поверхностно активным для другой поверхности раздела фаз (тот же сахар адсорбируется углем из водного раствора). Необходимо соблюдать большую осторожность при обобщении результатов опыта, полученных для одной поверхности раздела фаз (например жидкость — газ) на другую (например жидкость — твердое тело); результаты этой аналогии не всегда могут рассматриваться даже как грубо качественные.

Удельная поверхность s единицы массы адсорбента зависит от природы адсорбируемых молекул; как и в случае газовой адсорбции, она выражается согласно (235):

$$s = \int_{r_0}^{\infty} \varphi(r)\,dr, \qquad 235$$

где r_0 — наименьший радиус пор, проходимых для молекул растворенного вещества. Так как размеры последних могут изменяться в более обширных пределах **, чем молекул газов, то характер (ультра-) пористости адсорбента играет более значительную роль в явлении адсорбции растворенных веществ по сравнению с газовой адсорбцией. В качестве примера мы приведем наши опыты адсорбции из водного раствора двух веществ с различным размером молекул на крупнопористом древесном угле и мелкопористом плотном угле из косточек (чехословацкого производства).

Из табл. 31 следует, что иод, имеющий относительно малый размер молекул, адсорбируется практически одинаково обоими углями, напротив адсорбция метиленовой голубой, обладающей частицами больших размеров, в 4 раза менее на мелкопористом угле. Это явление объясняется резким

* См. на р. P. Rehbinder, «Biochem. Ztschr.», 187, 19 (1927).

** Т. е. в интервале от растворенных веществ с малым размером молекулы вплоть до грубодисперсных коллоидных систем.

Таблица 31

Адсорбируемое вещество	Адсорбция в процентах	
	Древесный уголь	Косточковый уголь
Раствор иода 0,1 *N* в KJ (25 *г/л*); 0,25 *г* угля на 25 *см*³ раствора	69,5	73,2
Раствор краски метиленовой голубой 0,15%; 0,1 *г* угля на 25 *см*³ раствора краски	80,7	20,0

уменьшением величины адсорбирующей поверхности для больших молекул краски.

Таким образом при сравнении результатов адсорбции растворенных веществ, рассчитанных на единицу массы адсорбента, нельзя относить различие в величинах адсорбции только к отличию адсорбции единицей поверхности α, но необходимо учитывать возможное изменение величины адсорбирующей поверхности. Влияние последнего фактора тем сильнее, чем более различаются по размерам исследуемые молекулы: явление сказывается в более резкой форме для мелкопористых углей.

2. Величина адсорбции растворенных веществ колеблется в довольно широких пределах. В табл. 32 приведены константы β и μ эмпирического уравнения изотермы (227а) для абсорбции различных веществ из водных растворов кровяным углем согласно опытам Фрейндлиха [194].

Таблица 32 *

Адсорбируемое вещество	β	μ
Муравьиная кислота	—	0,451
Уксусная „	0,139	0,425
Пропионовая „	0,258	0,394
Масляная „	0,520	0,301
Монохлоруксусная кислота	0,330	0,363
Янтарная кислота	0,741	0,243
Бензойная „	1,89	0,338
Пикриновая „	—	0,240
Хлор „	—	0,297
Бром „	1,99	0,340

Из таблицы следует, что константа β, характеризующая относительную величину адсорбции, более резко изменяется для исследованных веществ, чем константа μ, определяющая форму изотермы (стр. 123).

Однако μ является показателем степени в уравнении (227а), так что изменение значения μ на 30—50% сильно сказывается на величине адсорбции рис. 41).

* Константы β вычислены по уравнению (227) согласно значений μ и a, приведенных в табл. 32 и 33.

Еще более наглядным является непосредственное сравнение величин адсорбции. В табл. 33 приведены величины адсорбции различных веществ кровяным углем из водных 0,01 *M* растворов для $T=298°$ (для брома $T=273°$) по опытам Фрейндлиха [194].

Таблица 33

Адсорбируемое вещество	Хим. формула	$a\ \frac{мМ}{г}$
Уксусная кислота	CH_3COOH	0,37
Пропионовая „	$CH_3—CH_2—COOH$	0,57
n- Масляная „	$CH_3—CH_2—CH_2—COOH$	1,04
Монохлоруксусная кислота	$CH_2ClCOOH$	0,76
Дихлоруксусная „	$CHCl_2COOH$	0,74
Трихлоруксусная „	CCl_3COOH	0,66
Янтарная кислота	$\begin{cases} CH_2—COOH \\ CH_2—COOH \end{cases}$	1,30
Бензойная „	C_6H_5COOH	3,27
Салициловая „	$C_6H_4(OH)COOH$	3,04
Фенол „	C_6H_5OH	1,86
Тринитрофенол	$C_6H_2(NO_3)_3OH$	1,31
Анилин	$C_6H_5NH_2$	2,40
Сульфаниловая кислота	$C_6H_4(NH_2)HSO_3$	0,72
Бром „	Br_2	4,73

Для гомологического ряда одноосновных жирных кислот величина адсорбции увеличивается по мере возрастания длины углеродной цепи. Эта закономерность характерная для адсорбции веществ на единице поверхности адсорбента наблюдается для крупнопористых адсорбентов не только для ряда жирных кислот, но и других гомологических рядов. Если сравнивать величины адсорбции для одинаковых равновесных концентраций, то при переходе от одного члена ряда к следующему величина адсорбции возрастает приблизительно в одно и то же число раз, на примере табл. 34 приблизительно в 1,5 раза (правило Траубе). Согласно уравнению Гиббса (258) правило Траубе отвечает такой же закономерности в возрастании поверхностной активности g

$$\left[g=-\left(\frac{\partial\sigma_{12}}{\partial c}\right)_{s,T}\right]$$

членов гомологического ряда *.

Таблица 34
(Фрейндлих [43])
$T=298$, $C=100$ *мМ/л.*

Число атомов углерода n	Адсорбируемое вещество	$a\ \frac{мМ}{г}$	$\frac{a_{n+1}}{a_n}$
1	Муравьиная кислота	0,79	—
2	Уксусная „	1,00	1,26
3	Пропионовая „	1,55	1,55
4	*n* Масляная „	2,43	1,56

* Мера поверхностной активности g введена П. А. Ребиндером.

Теория правила Граубе была разработана Лэнгмюром *, который показал, что согласно этому правилу между соседними членами гомологического ряда имеет место постоянная разность в величине работ, затрачиваемых на перенос моля адсорбированного вещества с поверхности раздела (поверхности адсорбента) в раствор, причем величина работы возрастает на постоянное число по мере увеличения молекулярного веса члена ряда на одну и ту же величину.

При увеличении молекулярного веса члена гомологического ряда возрастает размер его молекул и следовательно согласно (235) уменьшается величина адсорбирующей поверхности. Для мелкопористых адсорбентов влияние уменьшения удельной поверхности адсорбента на величину адсорбции, при переходе к членам ряда с более длинной цепью углеродных атомов, может превысить соответствующее ему возрастание величины адсорбции для единицы поверхности (по правилу Траубе), и мы можем получить эффект обращения ряда Траубе **. В табл. 35 приведены результаты опытов Некрасова [251] для адсорбции гомологического ряда одноосновных жирных кислот из водных растворов мелкопористым углем из сахара. В табл. 35 даны значения констант β изотермы (227а), числовые значения которых отвечают величинам адсорбции при $c=1$.

Таблица 35

Кислота	Число атомов углерода n	β	$\frac{\beta_n}{\beta_{n+1}}$
Муравьиная	1	0,546	—
Уксусная	2	0,238	2,29
Пропионовая	3	0,111	2,14
Масляная	4	0,056	1,98
Валерьяновая	5	0,032	1,75
Капроновая	6	0,020	1,60

Эти опыты особенно подчеркивают значительную роль характера пористости адсорбента в явлении адсорбции растворенных веществ. Описанное выше объяснение явления обращения правила Траубе принадлежит Ландту и Баргава [262].

3. Для выяснения зависимости между химической структурой растворенного вещества и его адсорбируемостью мы приведем в дополнение к табл. 33 результаты опытов Шилова и Некрасова [230], исследовавших адсорбцию различных производных жирных и ароматических соединений из водных 0,01 *М* растворов кровяным углем. В табл. 36—39 величины адсорбции выражены в процентах по отношению к начальной концентрации; они отвечают 0,05 *г* угля на каждые 15 *см*³ 0,01 *М* раствора.

* Для поверхности раздела жидкость — воздух.

** По опытам Брунса [288] высокое измельчение угля, дававшего обратный ряд Траубе при адсорбции жирных кислот, приводит к продукту, для которого наблюдается нормальная ориентация ряда (ряд Траубе). Этот эффект объясняется увеличением адсорбирующей поверхности, доступной для больших молекул, при измельчении угля.

Таблица 36

Производные уксусной кислоты типа: $R.CH_2COOH$

R	Адсорбция в процентах	Δ
OH	12,3	— 3,7
H	16,0	0,0
COOH	20,2	+ 4,2
CH_3	22,3	+ 6,3
Cl	25,0	+ 9,0
Br	30,4	+ 14,4
J	37,5	+ 21,5
C_6H_5	62,4	+ 46,4

Таблица 37

Производные фенола типа: $R.C_6H_4OH$ (мета)

R	Адсорбция в процентах	Δ
OH	51,2	— 7,2
H	58,4	0,0
CH_3	67,8	+ 9,4
COOH	68,4	+ 10,0
NO_2	74,8	+ 16,4

Таблица 38

Производные анилина типа: $R.C_6H_4NH_2$

R	Адсорбция в процентах	Δ
SO_3H *(p)*	23,4	— 33,7
H	57,1	0,0
COOH *(p)*	69,2	+ 12,1
NO_2 *(o)*	88,4	+ 31,3

Таблица 39

Производные бензойной кислоты типа: $R.C_6H_4COOH$ (орто)

R	Адсорбция в процентах	Δ
COOH	50,7	— 23,7
NO_2	60,2	— 14,2
NH_2	65,7	— 8,7
OH	71,7	— 2,7
H	74,4	0,0

Согласно результатам опыта, приведенным в таблицах 33 и 36—39, возможно сделать следующие выводы:

1. Ароматические соединения вообще более адсорбируются, чем соответствующие им по химической функции соединения жирного ряда, имеющие примерно одинаковое число атомов углерода.

2. Введение в соединение гидроксильной группы, как правило, приводит к понижению величины адсорбции. Аналогичное влияние оказывает и сульфогруппа.

3. Замещение водорода в соединении жирного ряда на радикалы COOH, CH_3, Cl, Br, J и C_6H_5 вызывает повышение величины адсорбции (табл. 36).

4. Радикалы NO_2, COOH и CH_3, вводимые в фенол и анилин, увеличивают величины адсорбции этих соединений, напротив, замещение бензойной кислоты неизменно приводит к уменьшению величины адсорбции.

5. Введение нескольких неорганических радикалов в соединение (трихлоруксусная кислота, тринитрофенол) весьма сильно изменяет его характер, вызывая значительную электролитическую диссоциацию соединения в водных растворах. Это обстоятельство приводит к снижению адсорбируемости вещества по мере введения второго, третьего и т. д. неорганических радикалов (табл. 33).

Исследование влияния изомерии положения радикалов в производных бензола (*o-* *m-* и *p*-соединения) не привело к большому различию величины

адсорбции изомеров; оптически деятельные изомеры и рацемические соединения адсорбируются одинаково. Цис- и транс-изомеры адсорбируются различно. Так величина адсорбции малеиновой кислоты (цис-форма) составляет 43,3%, и для фумаровой (транс-формы) 59,7%; примерно такое же различие сохраняется для других случаев цис- и транс-изомерии (Шилов и Некрасов [230]).

58. Совместная адсорбция веществ из раствора. Вопрос о совместной адсорбции смеси двух веществ из раствора был разработан главным образом Фрейндлихом и Мазиусом [199]. Общие выводы авторов сводятся к следующему: оба компонента смеси адсорбируются меньше, чем каждый компонент в отдельности, причем из смеси больше адсорбируется тот компонент, который энергичнее адсорбируется из своего чистого раствора. Однако степень адсорбции того и другого компонента не стоит в прямой зависимости от отношения их концентраций. При очень резких разницах в степени адсорбции двух компонентов смеси может наступить полное „отравление адсорбента“ по отношению к слабо адсорбируемому компоненту. Но в общем случае при адсорбции из смеси оба компонента вытесняют друг друга, и устанавливается равновесие между тем и другим конкурентом на поверхности адсорбента. Совокупность этих выводов представляет собой правило вытеснения, уже ранее рассмотренное нами в несколько более сокращенном виде (стр. 69).

В табл. 40 приведены опыты Рона и Тотх [204], исследовавших совместную адсорбцию виноградного сахара и уретанов (эфиров амидоугольной кислоты $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OR}{\diagdown NH_2}$, где R — метил., этил, и т. п. группы). Через a_c обозначена величина адсорбции кровяным углем из водного раствора виноградного сахара, соответственно через a_y — уретана. Из таблицы следует, что по мере увеличения величины адсорбции уретана адсорбция сахара уменьшается. Адсорбция изобутилуретана практически „отравляет“ уголь для адсорбции сахара, которая падает на 94%.

Таблица 40

Совместная адсорбция виноградного сахара и уретанов

Уретаны	Концентрация сахара		Адсорбция сахара $a_c \frac{мМ}{г}$	Концентрация уретана		Адсорбция уретана $a_y \frac{мМ}{г}$
	$C_0 \frac{мМ}{л}$ до адсорбции	$C \frac{мМ}{л}$ после адсорбции		$C_0 \frac{мМ}{л}$	$C \frac{мМ}{л}$	
—	50	29	0,51	—	—	—
Метилуретан	50	37	0,32	72	31	1,0
Этилуретан	50	40	0,25	74	21	1,3
Пропилуретан	50	46	0,10	70	9	1,5
Изобутилуретан	50	49	0,03	70	4	1,6

59. Зависимость адсорбции растворенного вещества от природы растворителя. Мы ограничиваемся рассмотрением адсорбции растворенных ве-

ществ из разбавленных растворов *; в этом случае величина адсорбции растворителя, в первом приближении, может быть рассматриваема независимой от природы растворенного вещества и его концентрации Так как из раствора происходит одновременная адсорбция двух сортов молекул — молекул растворенного вещества и молекул растворителя, находящихся в относительно большем избытке, то согласно правилу вытеснения, представляющему собой обобщение вы одов об адсорбции смеси газов на рассматриваемую систему (см. стр. 69), величина адсорбции растворенного вещества должна уменьшаться при переходе к более адсорбирующемуся растворителю.

1. Согласно уравнению Гиббса адсорбция растворителя стоит в связи с его способностью понижать величину поверхностной энергии адсорбента (стр. 146), поэтому тот растворитель более адсорбируется, который более понижает величину поверхностной энергии адсорбента. Однако поверхностная энергия адсорбента недоступна непосредственному измерению, и поэтому существовало предположение о том, что растворитель с меньшим поверхностным натяжением (энергией) на поверхности раздела с воздухом более способен понижать поверхностную энергию адсорбента, т. е. более адсорбироваться. Для других поверхностей раздела, где поверхностное натяжение может быть непосредственно измерено (поверхность раздела между двумя жидкими фазами), эти соображения в общем случае не подтверждаются опытом. Так поверхностное натяжение воды при 18° составляет, приблизительно 73 *дин/см*, для бензола (20°) — 32,6 *дин/см*, изобутилового спирта 22,8 *дин/см* и этилового эфира 16,9 *дин/см*. Согласно высказанным предположениям поверхностное натяжение (энергия) поверхности раздела вода—бензол должна быть несколько больше, чем для границы вода—изобутиловый спирт, а последнее более, чем для границы вода — эфир, иными словами изобутиловый спирт должен несколько более адсорбироваться, чем бензол на поверхности воды, а эфир более, чем изобутиловый спирт. В действительности поверхностные натяжения рассматриваемых поверхностей раздела для 20° равны (по измерениям Антонова): для воды — бензола 32,6 *дин/см*, воды — изобутилового спирта **1.76** *дин/см* и воды — эфира 16,9 *дин/см*. Аналогичные соотношения возможно ожидать и для поверхности раздела адсорбент — растворитель Повидимому не существует простой зависимости между поверхностным натяжением растворителя на поверхности раздела растворитель — воздух и его адсорбируемостью на другой поверхности раздела.

В табл. 41 приведены величины адсорбции кровяным углем ряда веществ из различных растворителей, согласно опытам Фрейндлиха [194)], отвечающие равновесной концентрации, равной 10 *мМ/л*, и значения поверхностных натяжений σ чистых растворителей на границе с воздухом (см. также табл. 44). Как следует из табл. 41, простая зависимость между величиной адсорбции и поверхностым натяжением не имеет места.

Опыты Пэтрика и Джонес [477)] еще в большей степени подчеркивают отсутствие простой связи между поверхностным натяжением растворителей и величиной адсорбции растворенного вещества из различных растворителей. Для адсорбции уксусной кислоты на силикагеле авторы получили следующий ряд растворителей, расположенных по убывающей адсорбции из

* Предполагается, что величина адсорбции растворенного вещества составляет небольшую долю предельной (максимальной) величины поглощения.

Таблица 41

Растворитель	Растворенное вещество	$a\ \frac{мМ}{г}$	$\sigma\ \frac{дин}{см}$
Вода	Бензойная кислота	3,27	73
Бензол	" "	0,54	28,9
Этиловый эфир	" "	0,30	16,9
Ацетон	" "	0,3	22,8
Вода	Пикриновая кислота	1,31	73
Этиловый спирт	" "	0,767	22,8
Бензол	" "	0,486	28,9
Вода	Бром	4,73	73
Конц. серная кислота . .	"	2,48	—
Этиловый эфир	"	1,36	16,9

них уксусной кислоты из 1 N раствора. В скобках проставлены величины поверхностных натяжений для каждого растворителя на границе с воздухом.

Легкое масло (26) > сероуглерод (32) > газолин (15) > четыреххлористый углерод (25) > толуол (29) > нитробензол (43).

2. Хейман и Бойе [282] пытаются связать адсорбируемость растворителя с его полярностью (величиной перманентного дипольного момента молекулы) (стр. 102), предполагая, что дипольный момент молекул растворенного вещества сохраняет одно и то же значение в растворах с различными растворителями. Последнее является достаточно вероятным, так как Хассель и Уль, измерив дипольные моменты молекул-веществ в разбавленных растворах **полярных** растворителей, получили совпадающие величины моментов с измеренными в аполярных растворителях *. Поэтому авторы предполагают, что притяжение молекул растворителя к поверхности адсорбента, т. е. его адсорбируемость, возрастает по мере увеличения полярности молекул (величины их дипольных моментов). Действительно в некоторых случаях уменьшение адсорбируемости растворенного вещества совпадает с возрастанием дипольного момента молекул растворителя главным образом тогда, когда растворители сходны между собой в химическом отношении, например являются членами гомологического ряда и т. п. В табл 42 приведены величины адсорбции иода углем из растворителей, в которых растворы иода окрашены в фиолетовый цвет (цвет паров иода). Начальная концентрация раствора 0,2%; 0,1 *г* очищенного древесного угля соответствует 25 *см*³ раствора. Дипольный момент m выражен в единицах CGS молярная поляризация $P_в$ — в *см*³. Из таблицы следует, что по мере возрастания величины m адсорбция растворенного вещества возрастает, однако изменение величины адсорбции мало по сравнению с изменением величины природных (перманентных) дипольных моментов растворителей.

Для гомологического ряда алкоголей перманентный дипольный момент почти одинаков для всех членов ряда. Однако поляризация молекул, при-

* Hassel und Uhl, Zeitschr. phys. Chemie (B), 8, 187 (1930).

Таблица 42

Адсорбция иода

Растворитель	Адсорбция в процентах	$m \cdot 10^{18}$	P_ε
CCl_4	53,9	0	28,1
$CHCl_3$	47,8	0,95	46,8
CH_2Cl_2	43,0	1,59	49

водящая к образованию индуцированных моментов, различна, и это выражается в увеличении молярной поляризации по мере возрастания числа атомов углерода в молекулах спиртов. Допуская, что взаимодействие молекул с поверхностью адсорбента зависит также от индуцированного момента в электрическом поле адсорбента, мы должны ожидать уменьшения адсорбируемости растворенного вещества по мере возрастания величины молярной поляризации. В табл. 43 приведены результаты опытов адсорбции бензойной и пикриновой кислот древесным углем из растворов в различных спиртах *. Величина адсорбции кислот убывает по мере возрастания молярной поляризации.

Таблица 43

Растворитель	Адсорбция в процентах		P_ε $см^3$
	бензойной кислоты	пикриновой кислоты	
Метиловый спирт	82	98	36,8
Этиловый "	72	91	39,8
Пропиловый "	66	75	65,1
Изобутиловый "	62	64	78,4
Изоамиловый "	55	50	90,6
Втор. октиловый спирт	—	41	—

В общем случае растворителей различной химической природы описанная выше простая качественная зависимость адсорбции растворенного вещества от величины его перманентного дипольного момента или молярной поляризации вовсе не имеет места.

Изложенные теоретические соображения не учитывали ряда факторов, проявляющихся в особенности при растворителях различной химической природы. Это обстоятельство вероятно и служит причиной неприменимости для общего случая элементарных электростатических соображений. Во-первых, теория не учитывает ориентации адсорбированных молекул в поверхностном слое (Лэнгмюр, Харкинс). По Лэнгмюру дипольный момент моле-

* 2 *г* угля + 25 $см^3$ $\frac{1}{100}N$ бензойной кислоты;

1 *г* угля + 25 $см^3$ $\frac{1}{300}N$ пикриновой кислоты.

кулы практически сосредоточен в ее полярной части, содержащей радикал —OH, —COOH, $-NO_2$ и т. п.; остальная часть молекулы состоит из неполярной группировки, например углеродной цепи. Энергия такого диполя в электрическом поле адсорбента зависит от его ориентации; то же самое справедливо и в отношении силы взаимодействия диполя и поверхности адсорбента. В зависимости от полярности адсорбента и растворителя диполь различно ориентируется в адсорбированном слое. Если растворитель более полярен, чем адсорбент, то полярная часть молекулы вероятно расположена по направлению к растворителю; при обратном соотношении полярная часть адсорбированной молекулы будет примыкать к поверхности адсорбента. Очевидно, что в обоих случаях на молекулу растворенного вещества будут действовать различные силы со стороны поверхности раздела, и следовательно величина адсорбции растворенного вещества будет зависеть от ориентации его молекул. Заметим, что полная ориентация молекул имеет место только в насыщенных слоях, отвечающих максимальной величине адсорбции. Эти соображения справедливы и для адсорбции молекул растворителя.

Во-вторых, теория пользуется значениями дипольных моментов, найденными из измерений диэлектрических постоянных разбавленных растворов веществ при различных температурах, когда между молекулами растворенного вещества (нашего растворителя) практически не проявляется взаимодействия. Взаимодействие молекул как растворителя, так и растворенного вещества в конце концов приводит к ассоциации молекул, в результате которой дипольный момент полученной молекулы или возрастает [схема соединения молекул [(+···—) (+···—)] или может убывать и даже сделаться равным нулю, когда ассоциированная молекула представляет собой квадруполь $\left[\text{схема } \begin{matrix}(+\cdots-)\\(-\cdots+)\end{matrix}\right]$. Рассмотренные соображения объясняют возможное изменение дипольных моментов в растворе по сравнению с предполагаемыми из измерений для разбавленных растворов.

3. По Гурвичу [118] теплота смачивания адсорбента растворителем является мерой взаимодействия между молекулами растворителя и поверхностью адсорбента, характеризующей способность молекул растворителя вытеснять адсорбированное растворенное вещество с поверхности адсорбента; иными словами теплота смачивания является мерой адсорбируемости растворителя. Поэтому величина адсорбции растворенного вещества наименьшая из растворителя с наибольшей теплотой смачивания Q.

В табл. 44 приведены результаты опытов Гурвича; через a обозначена величина адсорбции растворенного вещества 10 *г* адсорбента из 100 $см^3$ раствора, выраженная в процентах, Q — теплота смачивания адсорбента в малых калориях на грамм адсорбента и σ — поверхностное натяжение чистого растворителя на границе с воздухом.

Из таблицы следует, что в действительности величина адсорбции растворенного вещества тем более, чем меньше теплота смачивания. Однако соображения Гурвича не объясняют большей адсорбции растворенных веществ из водного раствора, так как теплота смачивания приведенных адсорбентов водой почти такая же, как ацетоном.

Малая величина адсорбции растворенных веществ из органических растворителей по сравнению с водой может быть использована для вытеснения адсорбированного в водном растворе вещества из адсорбента, например для аналитических целей.

Таблица 44

Растворитель	σ 20°	Флоридин (природный силикат)		Уголь	
		a	Q	a	Q
Ацетон	22,6	0,00	27,3	0,99	19,3
Этилацетат	23,6	0,22	18,5	1,02	16,5
Хлороформ	27,14	3,50	8,4	5,19	14,0
Бензол	28,88	3,64	5,6	6,04	11,1
Четыреххлористый углерод	26,77	3,95	4,6	7,20	8,4
Сероуглерод	32,0 (14°)	3,94	4,2	5,02	13,9

Так, если концентрация растворенного вещества в воде лежит вне пределов чувствительности аналитического метода, то вещество может быть извлечено из большого объема раствора при помощи подходящего адсорбента и вытеснено из последнего промыванием малыми объемами органического растворителя, например спирта, ацетона. Выделенное количество вещества достаточно велико для его открытия аналитическими методами. Таким путем возможно избежать длительного выпаривания больших объемов раствора для концентрирования растворенного вещества (Freundlich-Bikerman [43]).

60. Зависимость адсорбции растворенного вещества от природы адсорбента. Адсорбция растворенного вещества происходит на поверхности раздела адсорбент—растворитель, и в общем случае пористого адсорбента величина адсорбции единицей массы адсорбента a, как и для газов, выражается:

$$a = \alpha \cdot s, \qquad 7$$

где α — величина адсорбции на единице поверхности раздела и s — удельная поверхность единицы массы адсорбента, доступная для молекул рассматриваемого растворенного вещества.

Лишь в немногих случаях различие между величинами адсорбции на адсорбентах одинакового химического состава обусловлено различными величинами удельных поверхностей адсорбентов. Вообразим два адсорбента с одинаковой природой поверхности, но с различными удельными поверхностями s_1 и s_2. Термическое уравнение адсорбции растворенного вещества на единице поверхности одинаково для обоих адсорбентов: $\alpha = f(c, T)$, и поэтому для равных концентраций и температуры адсорбция на единице поверхности α одна и та же для рассматриваемых адсорбентов. Но величины a_1 и a_2 различны; согласно (7) при одинаковых c и T

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{s_1}{s_2} = k = \text{const}, \qquad 259$$

т. е. при графическом изображении ординаты изотерм адсорбции для двух рассматриваемых адсорбентов, отвечающие одинаковым концентрациям, будут находиться в постоянном отношении. Следовательно если $a_1 = \varphi(c)$ есть уравнение изотермы адсорбции для первого адсорбента, то для второго уравнение изотермы выразится:

$$a_2 = k'\varphi(c), \qquad 260$$

где постоянный коэффициент $k' = \frac{1}{k}$.

По Мекленбургу [201] такие изотермы называются аффинными. Названный автор исследовал адсорбцию мышьяковистой кислоты на гидратах железа, полученных осаждением аммиаком при различных температурах, и адсорбцию фосфорной кислоты на осадках оловянных кислот. Изотермы адсорбции для каждого исследованного растворенного вещества выражались формулой Фрейндлиха и отличались только значением константы β; константы μ были практически одинаковы. В этом случае мы имеем:

$$\begin{aligned} a_1 &= \beta_1 c^{\mu} \\ a_2 &= \beta_2 c^{\mu} \end{aligned} \quad \text{и} \quad \frac{a_1}{a_2} = \frac{\beta_1}{\beta_2} = k, \qquad 261$$

т. е. отношение констант β согласно (259) равно отношению удельных поверхностей адсорбентов.

Обратно, если на опыте получаются аффинные изотермы, то это указывает на одинаковую зависимость между величиной адсорбции для единицы поверхности адсорбента и концентрацией раствора. В некоторых случаях этот результат возможно было бы трактовать как идентичность адсорбирующих поверхностей. Однако в действительности величина адсорбции α зависит не только от химической природы поверхности адсорбента, но и от ее физической неоднородности. Предполагая в простейшем случае только один сорт особых мест на поверхности адсорбента, мы уже будем иметь различные α для двух адсорбентов, отличающихся только числом особых мест на единице поверхности.

В общем случае величина адсорбции растворенного вещества единицей массы пористого адсорбента определяется адсорбцией α на единице поверхности и удельной поверхностью s, зависящей согласно (235) от размера молекул адсорбируемого вещества. Со стороны адсорбента роль его пористости на адсорбцию выражается через поверхностную характеристику пор (233); мы уже имели случай (стр. 129) отметить большую роль явления ультрапористости для адсорбции растворенного вещества, ибо размер его частиц (молекул) в растворе колеблется в более широких пределах, чем это имеет место в случае газов. Таким образом величина адсорбции растворенного вещества определяется двумя факторами α и s, величины которых неизвестны. На опыте мы измеряем лишь их произведение $a = \alpha \cdot s$, поэтому при сравнении величин адсорбции вещества a на двух различных адсорбентах с неизвестной удельной поверхностью всегда остается неопределенной причина, обусловливающая различие в величине адсорбции. Очевидно, что она может заключаться в некоторых случаях лишь в относительно большой величине s.

Для адсорбентов с легко доступными порами и растворенных веществ с относительно малым размером молекул роль явления ультрапористости отодвигается на второй план. Тогда часто возможно утверждать, что если для одного адсорбента вещество A адсорбируется более, чем B, то и для другого адсорбента сохранится такой же порядок. Это допущение очевидно предполагает одинаковую ориентацию молекул A и B в адсорбированном слое как для одного адсорбента, так и для другого. В качестве примера может служить правило Траубе, выражающее увеличение адсорбции по мере возрастания молекулярного веса члена ряда (стр. 155), которое подтверждается не только для угля, но и для других адсорбентов, например силоксена (стр. 181). В этом случае относительное расположение веществ по величине адсорбции не изменяется при замене одного адсорбента другим.

Часто разделяют адсорбенты на гидрофильные и гидрофобные. Гидрофильным называют тот адсорбент, который имеет большое средство к водному остатку OH, так что при адсорбции например спирта из неполярного растворителя (бензола) молекулы спирта ориентируются на поверхности адсорбента, причем гидроксильная группа молекулы обращена по направлению к поверхности. К гидрофильным адсорбентам принадлежат силикагель, флоридин и т. п. Гидрофобный адсорбент, напротив, обладает сродством к углеродной цепи большим, чем к гидроксильной группе, и в адсорбированном слое OH группы ориентированных молекул обращены к (более полярному) растворителю. Из органических (неполярных или малополярных) растворителей гидрофильный адсорбент более адсорбирует гидрофильное растворенное вещество (например спирт), чем гидрофобный адсорбент. Так по опытам Берля и Вахендорфа[220] гидрофильная краска кристалл-виолет из раствора тетралина (органический растворитель) более адсорбируется силикагелем, чем углем, а из водного раствора наоборот. Очевидно, что в последнем случае гидроксильные группы адсорбированных молекул спирта ориентированы по направлению к сильно полярному растворителю (воде).

Таблица 45

Растворенное вещество	Растворитель	Величина адсорбции в процентах	
		флоридином	углем
Этиловый алкоголь	Ксилол	4,11	2,05
Амиловый „	„	3,85	1,97
Мирициловый „	„	4,66	4,93
Парафин	Петролейный эфир	0,92	1,68

В табл. 45 приведены опыты Гурвича[118] по адсорбции различных веществ из 1% растворов (10 *г* адсорбента + 100 *см*^{3} раствора). Этиловый и амиловый алкоголь более адсорбируются флоридином, чем углем, напротив, мирициловый алкоголь и парафин более адсорбируются углем. По Гурвичу для первых двух растворенных веществ перевешивает роль гидроксильной группы, для остальных — роль жирного радикала. В действительности вероятно велика и роль ультрапористости для столь большой молекулы, как мирицилового алкоголя ($C_{30}H_{61}OH$).

Мы еще остановимся подробно на роли адсорбента в явлении адсорбции растворенных веществ в главах об угле и силикагеле.

61. Адсорбция сильных электролитов. Явление адсорбции сильных электролитов резко отличается по своему механизму от адсорбции неэлектролитов и малодиссоциированных веществ, т. е. молекулярной адсорбции. Как мы увидим далее, оно скорее должно быть отнесено к разряду хемосорбционных процессов; термин „адсорбция“ по существу здесь совершенно неуместен, и только историческая привычка и установившаяся терминология принуждают нас сохранить его в дальнейшем изложении.

В нашем обзоре адсорбции сильных электролитов мы выделяем из числа прочих адсорбентов уголь, являющийся примером гомеополярного вещества, наиболее изученный и обладающий целым рядом специфических особенностей по сравнению с другими адсорбентами. В последнее время разработан

ряд методов получения чистейших беззольных ($< 0{,}005\%$ золы) препаратов активного угля (см. напр. стр. 243). Исследования адсорбции сильных электролитов на таких углях в отсутствии побочных процессов (обменных реакций с зольными элементами) дали возможность близко подойти к выяснению вопроса о природе явления адсорбции сильных электролитов.

62. Механизм адсорбции сильных электролитов углем. В этом параграфе будут изложены две точки зрения, одна из которых принадлежит Шилову и Чмутову, а другая Фрумкину и его сотрудникам.

1. Мы уже имели случай обратить внимание на необратимость сорбции кислорода углем (см. стр. 13), которая объяснялась авторами его химическим воздействием с поверхностью угля. По Шилову, Шатуновской и Чмутову [279] в результате взаимодействия кислорода и угля образуются в различных условиях три поверхностных окисла угля общей формулы C_xO_y.

Поверхностный окисел А образуется при обычной температуре и малых давлениях кислорода; он устойчив в интервале давлений от 10^{-6} *мм* до 2 *мм* ртутного столба. На основе представлений о четырехвалентном углероде его схематическая структура показана на рис. 49 (*a*), в котором атомы углерода подразумеваются принадлежащими поверхности угля. Окисел имеет основной характер и при взаимодействии с водой дает основание (*b* на рис. 49).

Отщепление гидроксильных групп обусловливает положительный заряд поверхности угля в водном растворе.

Поверхностный окисел В образуется при обычной температуре и давлении кислорода, превышающем 2 *мм* ртутного столба; при меньшем давлении переходит в окисел *А*. Устойчив при более высоких давлениях (изучен до $p = 3$ *атм*). Схематическая формула окисла *В* может быть представлена в двух видах: (*c*) и (*d*) на рис. 49. Окисел имеет основной характер и при взаимодействии с водой образует основание (*e*). Поверхность угля, покрытая окислом *В*, в водном растворе заряжена положительно. Наличие окисла *В* характеризует обычное состояние поверхности активного угля, полученного при высокой температуре.

Поверхностный окисел С образуется при взаимодействии кислорода и поверхности угля (окисла *В*) при повышенной температуре примерно в интервале от 200 до 800°. При более высокой температуре окисел *С* разрушается. Реакция между кислородом и поверхностью угля не ведет только к образованию окисла, а сопровождается выделением CO_2 в результате его разложения. Таким образом система уголь — кислород находится в кинетически стационарном состоянии, определяющемся скоростями образования и разложения окисла *С*. При относительно низких температурах 300—400° скорость разложения окисла *С* мала, и поэтому он образуется в значительных количествах на поверхности угля. При более высоких температурах 700—800° скорость его разложения сильно увеличивается, и количество окисла *С*, покрывающего поверхность угля, убывает. Схематическая формула окисла изображена на рис. 49 под (*f*). Окисел *С* имеет кислый характер и при взаимодействии с водой дает карбоксильную группу, т. е. образует кислоту (*g*). Таким образом в водном растворе поверхность угля, покрытого окислом *С*, отщепляет ионы $H^{\cdot}$ и следовательно получает отрицательный заряд. Окисел *С* устойчив при изменениях давления.

Ионы OH', отщепляющиеся с поверхности угля, содержащей окислы *А* и *В* и $H^{\cdot}$ при наличии окисла *С*, переходят в раствор и удерживаются противоположными зарядами поверхности в виде двойного электрического слоя.

$+ H_2O \longrightarrow$

a

b

Окисел A

$+ H_2O \longrightarrow$

c

d

e

Окисел B

$+ H_2O \longrightarrow$

f

g

Окисел C

Рис. 49.

Рассмотрим взаимодействие поверхности угля, покрытой окислом *A* или *B* и сильной кислоты, например HCl, находящейся в растворе. Ионы H˙ кислоты соединяются с OH′ двойного электрического слоя, образуя воду; Cl′ становится на место прореагировавшего OH′. Таким образом из раствора исчезает эквивалентное количество H˙ и Cl′ так, как будто бы молекулы HCl адсорбировались из раствора.

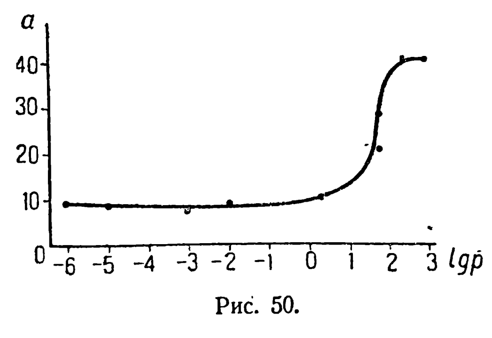


Рис. 50.

Опыт показывает, что окисел *B* адсорбирует более кислоты, чем окисел *A*. На рис. 50 изображена кривая, выражающая зависимость между величиной адсорбции соляной кислоты из 0,03 *N* раствора, выраженной в процентах на начальную концентрацию, и логарифмом давления кислорода над углем. В интервале давлений от 10^{-6} до 2 *мм* ртутного столба адсорбция постоянна и составляет 8% (адсорбция вызвана окислом *A*); при повышении давления O_2 величина адсорбции довольно резко возрастает до 35—37% и остается неизменной (то же для окисла *B*) (Шилов и Чмутов [278]).

Очевидно, что этот уголь (с окислом *A* или *B*) не может связывать (т. е. адсорбировать) щелочи. Этот вывод подтверждается на опыте.

Уголь, содержащий на своей поверхности в умеренном количестве окисел *C*, адсорбирует как щелочь, так и кислоту. При адсорбции щелочи ионы OH′-щелочи реагируют с H˙ двойного слоя, давая воду; положительные ионы металла занимают место OH′ в двойном электрическом слое. Напротив, кислота адсорбируется за счет окисла *B*, также содержащегося на поверхности угля. Возможно получить угли, поверхность которых практически нацело покрыта окислом *C*; такой уголь не адсорбирует кислоты. На рис. 51 изображены две кривые, из которых верхняя указывает величину адсорбции соляной кислоты в процентах, а нижняя — адсорбцию щелочи. На оси абсцисс отложены температуры взаимодействия угля с кислородом, определяющие количество образовавшегося окисла *C* (оптимум для 500°)*.

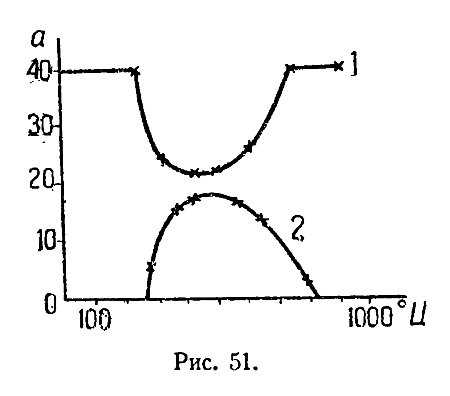


Рис. 51.

Рисунок наглядно указывает на уменьшение величины адсорбции кислоты по мере возрастания адсорбции щелочи (по мере увеличения покрытия поверхности угля окислом *C*) и обратное соотношение для более высоких температур, при которых окисел *C* образуется в небольшом количестве (Шилов, Шатуновская и Чмутов [279]).

При взаимодействии раствора сильно диссоциированной соли и угля с окислом *B* имеет место обменная реакция, которую схематически возможно изобразить в виде:

$$: : C\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + 2\,KCl = : : C\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} + KOH.$$

* Для угля из сахара.

Таким образом взаимодействие соли и угля сводится к обменной реакции иона Cl' на эквивалентное количество OH'; концентрация иона K˙ в растворе остается без изменения. Это явление было впервые исследовано Миллером [219] и носит название гидролитической адсорбции. Если поверхность угля одновременно содержит окислы *B* и *C* примерно в равном количестве, то гидролитическая адсорбция не имеет места и практически эквивалентное количество катиона и аниона соли адсорбируется из раствора за счет обмена с окислами *B* и *C*:

$$::C\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix} + 2 \cdot\cdot C\begin{matrix} /\!/ O \\ \diagdown OH \end{matrix} + 2KCl = ::C\begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix} + 2 \cdot\cdot C\begin{matrix} /\!/ O \\ \diagdown OK \end{matrix} + 2H_2O.$$

Следовательно согласно представлениям Шилова адсорбция сильных электролитов углем по существу представляет собой химическую реакцию обмена ионов электролита на ионы, образуемые поверхностными соединениями угля.

2. Представления Фрумкина и его сотрудников [286] отличаются от изложенных выше механизмом образования двойного электрического слоя. По мнению авторов химическое взаимодействие кислорода и угля при обычной температуре не имеет места, а уголь, находящийся в равновесии с кислородом, ведет себя как кислородный электрод *.

Адсорбированный кислород посылает в водный раствор ионы O'', дающие с молекулами воды OH' (таким же путем, как палочка цинка отдает в раствор ионы Zn˙˙); уголь заряжается противоположным (положительным) зарядом. Таким путем образуется двойной электрический слой, обусловливающий адсорбцию кислоты из водного раствора. По мере повышения давления кислорода увеличивается потенциал электрода, и величина адсорбции кислоты возрастает. Если кислород удален с поверхности угля и из раствора, то по теории адсорбция кислоты не должна иметь места. Авторы приводят опыты, доказывающие отсутствие адсорбции кислоты на обезгаженном угле, однако эти результаты не подтверждаются опытами Шилова и Чмутова [278] (рис. 50).

С другой стороны, тщательно обезгаженный уголь, следы кислорода из которого удалены прокаливанием в токе водорода при высокой температуре, ведет себя в атмосфере водорода как водородный электрод. Адсорбированный поверхностью угля водород посылает в раствор положительные ионы водорода, а уголь заряжается отрицательно. Таким путем образуется двойной электрический слой, наружная обкладка которого состоит из положительных ионов H˙. Если в растворе присутствует щелочь, то OH'-щелочи соединяются с H˙ из двойного слоя, образуя воду, а ион металла становится на место OH'. Следовательно в рассматриваемых условиях уголь адсорбирует щелочь.

63. Результаты экспериментального исследования адсорбции сильных электролитов углем.

I. Многочисленные исследования адсорбции сильных электролитов углем ** из водных растворов установили факт эквивалентного извлечения адсорбентом положительных и отрицательных ионов, обусловливающий электростати-

---

* См. вопрос о газовых электродах в любом учебнике физической химии.
** Находящимся в равновесии с кислородом воздуха.

ческую нейтральность раствора. Последняя может являться следствием трех типов адсорбции электролитов:

1. Эквивалентной адсорбции катиона и аниона исследуемого электролита (кислоты).

2. Гидролитической адсорбции (соли щелочных и щелочно-земельных металлов), при которой наблюдается избирательное извлечение аниона соли в сочетании с ионом водорода из воды, причем в растворе освобождается эквивалентное количество гидроксильных ионов.

3. Обменной адсорбции на углях, содержащих примесь электролитов (например золу). Избирательное извлечение из раствора ионов одного знака компенсируется эквивалентным количеством одноименно заряженных ионов, переходящих из примеси к углю в раствор. Это явление мы рассмотрим более подробно на стр. 175.

Таблица 46

Уголь	Электролит	Ион, концентрация которого исследуется	C_0 $\frac{мE}{л}$	C $\frac{мE}{л}$	a $\frac{мE}{г}$
I	HCl	H˙	24,20	7,71	0,413
		Cl′	24,20	7,77	0,411
I	HBr	H˙	25,27	7,99	0,432
		Br′	25,27	7,87	0,434
I	$H_2C_2O_4$	H˙	25,00	0,77	0,606
		C_2O_4''	25,00	0,76	0,605
I	NaOH	OH′	24,95	24,98	0
II	HCl	H˙	25,02	16,22	2,220
		Cl′	25,02	16,26	0,219
II	NaOH	OH′	24,95	24,87	0

В табл. 46 приведены результаты опытов адсорбции различных кислот, измеренные по катиону и аниону на очищенном древесном угле I и активном угле из сахара — II (Дубинин [241]). Через C_0 обозначена начальная концентрация раствора, C — равновесная концентрация в миллиэквивалентах на литр (*мE/л*); величина адсорбции *a* выражена в миллиэквивалентах на грамм угля (*мE/г*).

На опыте подтверждается эквивалентность адсорбции катиона и аниона кислот; щелочь не адсорбируется углем, прокаленным при высокой температуре.

По опытам Кольтхоффа [229] ряд адсорбции неорганических кислот, расположенный по убывающей величине адсорбции, на беззольном * активном угле из сахара может быть схематически представлен в виде:

$$HCNS > HJ > HNO_3 > HJO_3 > HCl = HBr = HClO_4 \gg H_2SO_4 \gg H_3PO_4.$$

Этот ряд не совпадает вполне с адсорбционным рядом, полученным Шиловым и Лепинь [206] на очищенном кислотами древесном угле:

$$HJO_4 > HBrO_3 > HJO_3 > HJ > HClO_3 > HCN > HPO_3 >$$
$$> HNO_3 > HJ > H_2SeO_4 > H_2SO_4 > HBr > HCl > H_3PO_4.$$

* Содержащим менее 0,001% золы.

Сравнивая эти ряды и ряды, полученные другими авторами, мы приходим к выводу о том, что их несовпадение вероятно обусловлено не столько различием в адсорбции кислот на единице поверхности угля, сколько различием в характере пористости исследованных углей, приводящим к различной величине адсорбирующей поверхности угля для каждого электролита. Для пояснения этого предположения мы приводим в табл. 47 опыты адсорбции HCl, H_2SO_4 и H_3PO_4, имеющих различный размер молекул на крупнопористом угле I и мелкопористом II, полученных активированием угля из сахара при 850° углекислым газом. Непродолжительное активирование даст уголь II, характеризующийся мелкой пористостью и обращением ряда Траубе при адсорбции жирных кислот (пропионовая > валерьяновая > гептиловая).

Таблица 47

По опытам Дубинина [417]).

Уголь	Электролит	$C\ \frac{мE}{л}$	$a\ \frac{мE}{г}$
I	HCl 0,025 *N* H_2SO_4 0,025 *N* H_3PO_4 0,025 *N*	12,72 10,90 3,08	0,300 0,331 0,521
II	HCl 0,025 *N* H_2SO_4 0,025 *N* H_3PO_4 0,025 *N*	18,55 22,64 23,00	0,153 0,038 0,022

Более длительное активирование угля CO_2 приводит к крупнопористому углю I, для которого наблюдается нормальный ряд Траубе: пропионовая < < валерьяновая < гептиловая. Разобранные опыты отвечают крайним случаям — углям с резко выраженным различием в характере пористости; меньшему отличию в характере пористости отвечает смешанный ряд:

$$HCl > H_2SO_4 < H_3PO_4.$$

В табл. 48 приведены опыты Миллера [219]), исследовавшего гидролитическую адсорбцию солей углем из сахара, в которой через C_0 обозначена концентрация иона K˙ в растворе до опыта и через *C* — концентрация ионов после опыта.

Таблица 48

Электролит	K˙, Cl′ $C_0\ \frac{мE}{л}$	K˙ $C\ \frac{мE}{л}$	OH′ $C\ \frac{мE}{л}$
KCl	20,024	20,636	1,923
KNO_3	19,520	20,168	3,2[illegible]0
K_2SO_4	19,914	20,512	1,726
C_6H_5COOK	19,632	9,7 8	7,930
$C_6H_5(OH)COOK$	19,608	8,568	7,620

Из таблицы следует, что нейтральные растворы солей после опыта становятся щелочными за счет OH′, переходящих с поверхности угля в раствор; убыль концентрации ани на кислоты эквивалентна концентрации OH′ в растворе *. Небольшое повышение концентрации катиона соли вероятно является следствием уменьшения объема раствора в результате адсорбции растворителя (воды). Действительно Миллеру удалось доказать на опыте возрастание концентрации неадсорбируемого углем KOH после взбалтывания его раствора с углем (отрицательная адсорбция).

Гидролитическая адсорбция солей из водных растворов значительно менее по абсолютной величине, чем адсорбция соответствующих кислот: нарастание концентрации OH′ в растворе останавливает процесс. В табл. 49 приведено сравнение величины адсорбции кислот и их солей (измеренной по аниону).

Таблица 49

Адсорбируемое вещество	$C\ \frac{мE}{л}$	$a\ \frac{мE}{г}$	По опытам
H_2SO_4	46,5	0,29	Рона и Михаэлиса[207]
$(NH_4)_2SO_4$	43,8	0,013	„
о-нитробензойная кислота	45	4,5	„
о-нитробензойнокислый калий	45	0,6	„
HCl	7,77	0,411	Дубинина[241]
NaCl	21,80	0,070	„
$BaCl_2$	22,00	0,071	„

По опытам Кольтхоффа[229] ряд гидролитической адсорбции солей на угле ** таков же, как и для кислот

$$KCNS > KJ > KNO_3 > KCl > K_2SO_4.$$

Величина гидролитической адсорбции лишь мало возрастает по мере увеличения концентрации соли. При прибавлении свободного основания (OH′) гидролитическая адсорбция сильно уменьшается. Сильно адсорбирующиеся углем неэлектролиты или слабые электролиты, значительно понижающие величину адсорбции свободных кислот, будучи прибавлены к раствору соли, практически прекращают гидролитическую адсорбцию. Неорганические соли, содержащие в водном растворе соли заметное количество недиссоциированных молекул ($HgCl_2$, CdJ_2), не дают гидролитической адсорбции и адсорбируются молекулярно (Кольтхофф[229]; см. также Шилов и Лепинь[206]).

Углекислый газ, адсорбированный углем, находящимся в равновесии с воздухом, осложняет процесс гидролитической адсорбции соли, в особенности для солей щелочно-земельных металлов, приводя к образованию нерастворимых карбонатов (М. Чепелевецкий[246]).

* Так после взбалтывания 1 *г* угля и 25 *см*³ раствора NaCl 25 $\frac{мE}{л}$ количество адсорбированного Cl′ составляет 0,067 *мE* и количество OH′ (возникших в растворе, 0,065 *мE* Дубинин[394]).

** Очевидно не содержащий кислого окисла *С*.

Исследования адсорбции сильных электролитов на беззольном угле из сахара, находящемся в равновесии с кислородом воздуха, позволяют сделать следующие выводы:

1. Соли сильных неорганических кислот и щелочей адсорбируются только гидролитически, причем на поверхность угля переходит кислота, и эквивалентное количество щелочи остается в растворе

2. Соли органических кислот и неорганических оснований адсорбируются частично гидролитически и в большей части молекулярно (т. е. в виде целых молекул). После опыта адсорбции реакция раствора щелочная.

3. Соли органических оснований и неорганических кислот также адсорбируются частично гидролитически и в большей части молекулярно. В части гидролитической адсорбции адсорбируется свободная кислота, и эквивалентное количество основания остается в растворе.

4. Соли органических кислот и оснований практически адсорбируются молекулярно.

По Кольтхоффу упоминавшаяся выше молекулярная адсорбция не есть по существу молекулярная, а является только кажущейся. Адсорбированная гидролитически органическая кислота по Лэнгмюру и Харкинсу ориентируется на поверхности угля так, что ее полярная группа — COOH обращена в воду. Эти группы — COOH, обращенные в водный слой, удерживают часть щелочи из раствора, что и обусловливает кажущуюся молекулярную адсорбцию. Аналогичное имеет место при адсорбции соли неорганической кислоты и органического основания.

II. *Адсорбция смеси электролитов углем* исследована Рона и Михаэлисом [206] и в особенности детально Шиловым и Лепинь [207].

Шилов и Лепинь систематизируют изученные примеры по результату взаимного влияния компонентов и различают три типа совместной адсорбции двух электролитов:

1. Отсутствие влияния одного электролита на адсорбцию другого. За отсутствие влияния авторы принимают также слабое влияние, стоящее на границе ошибок опыта (1—2%)

К этой группе относятся системы:

$$H_3AsO_3 + CH_3COOH$$
$$H_3AsO_3 + HCl$$
$$H_3AsO_3 + H_2SO_4$$
$$HCl + CH_3COOH$$

2. Случай более или менее равномерного распределения адсорбции между двумя компонентами смеси. Оба электролита адсорбируются в уменьшенном количестве по сравнению с их чистыми растворами. Это наиболее общий случай, отвечающий правилу вытеснения (стр. 69).

$$HCl + H_2C_2O_4$$
$$H_2SO_4 + H_2C_2O_4$$
$$HCl + HPO_3$$
$$HBr + HPO_3$$
$$HBr + HNO_3$$
$$HF + HCl$$
$$HCl + H_2SO_4$$
$$H_2C_2O_4 + CH_3COOH.$$

В некоторых случаях один из компонентов смеси адсорбируется избирательно (преимущественно), причем величина его адсорбции почти не изменяется в смеси по сравнению с адсорбцией вне смеси, но адсорбция второго компонента резко уменьшается. Это случай описан Фрейндлихом под именем „отравления". Он встречается главным образом тогда, когда один из компонентов смеси адсорбируется из чистого раствора значительно сильнее другого. Сюда относится исследованный пример:

$$HNO_3 + HCl.$$

3. Случай усиливающего действия одного электролита на адсорбцию другого. Обычно электролит, усиливающий адсорбцию другого, сам адсорбируется в меньшей степени по сравнению с его адсорбцией вне смеси. К этому типу принадлежит система:

$$HCl + HJ.$$

Исследованные авторами случаи совместной адсорбции кислот и их солей нельзя непосредственно рассматривать как совместную адсорбцию двух электролитов, ибо соль щелочного или щелочно-земельного металла адсорбируется гидролитически, и следовательно из системы соль + кислота фактически адсорбируется только кислота*. Таким образом в „чистом виде" со местная адсорбция двух электролитов имеет место для кислот, перечисленных выше.

Автором [241] исследована совместная адсорбция соляной кислоты из растворов постоянной начальной концентрации при возрастающих концентрациях прибавленных HNO_3 (случай отравления) или $H_2C_2O_4$ (2 тип) Величины адсорбции соляной кислоты a_{HCl} и адсорбции прибавленной кислоты a_{HNO_3} или $a_{H_2C_2O_4}$ находились в линейной зависимости:

$$a_{HCl} = b_1 - k_1 a_{HNO_3}; \quad a_{HCl} = b_2 - k_2 a_{H_2C_2O_4}.$$

Угловые коэфициенты прямых k_1 и k_2 характеризуют способность прибавленных кислот понижать адсорбцию соляной кислоты На опыте найдено $k_1 = 0{,}72$, $k_2 = 0{,}23$ и $k_3 = 0{,}07$ (для совместной адсорбции HCl и ацетона). Как уже было сказано, первый случай отвечает „отравлению" адсорбе та, второй — равномерному распределению величины адсорбции, а третий, очевидно, практическому отсутствию влияния. Таким образом различие между типами взаимного влияния электролитов в смеси носит только количественный характер.

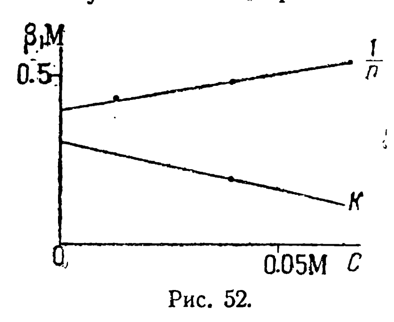


Рис. 52.

Неэлектролиты понижают абсолютную величину адсорбции электролитов и изменяют форму изотермы, которая стремится выпрямиться по мере повышения концентрации неэлектролита. На рис. 52 приведена зависимость между константами β и μ уравнения Фрейндлиха для изотермы адсорбции соляной кислоты на угле от концентрации эфира в растворе. На оси ординат отложены значения β (μ), на оси абсцисс — молярная концентрация эфира. Мы имеем линейную зависимость между константами уравнения

* Для солей тяжелых металлов и малодиссоциированных солей возможна молекулярная адсорбция.

изотермы и концентрацией эфира в растворе, причем константа β уменьшается по мере возрастания концентрации эфира, что отвечает уменьшению величины адсорбции электролита, напротив, константа μ возрастает. Согласно рис. 41 возрастанию μ соответствует выпрямление изотермы.

Неэлектролит более адсорбирующийся в большей степени понижает адсорбцию неэлектролита. Уменьшение величины адсорбции HCl (точнее, константы β) наполовину имеет место из растворов: эфира 0,055 *M*, ацетона 0,95 *M* и метилового спирта 2,25 *M* То же для адсорбции слабого электролита (CH_3COOH) из растворов: эфира 0,037 *M*, ацетона — 0,50 *M* и метилового спирта 0,77 *M* (Дубинин [241])

Систематически адсорбция электролитов из различных растворителей и их смесей была изучена Шиловым и Лепинь [206] (см. также Шилов и Певзнер [240]). В этой работе исследовано большое количество систем и приведен критический анализ как полученных результатов, так и опытов других авторов.

III. Мы вкратце познакомимся с явлением обменной адсорбции, играющим значительную роль при поглощении электролитов неочищенными активными углями и гетерополярными адсорбентами.

Обычный активный уголь содержит примесь неорганических соединений (зола), которые в известных условиях могут посылать ионы в раствор. Так Фрейндлих и Нейман [198] показали, что при адсорбции углем (неочищенным) краски, являющейся хлористоводородной солью органического основания, в большей степени поглощается катион краски $M^{\cdot}$, чем Cl', причем в раствор переходит из угля определенное количество ионов кальция, эквивалентное разности $[Cl'] - [M^{\cdot}]$. Таким образом процесс поглощения краски в рассматриваемом случае частично состоит в обмене катиона краски на ионы $Ca^{\cdot\cdot}$; катионы краски становятся на место ионов кальция в нерастворимой примеси к углю; ионы кальция переходят в раствор и там имеют своими партнерами анионы краски, оставшиеся в растворе. Очевидно, что раствор и адсорбент сохраняют эквивалентность в отношении положительных и отрицательных ионов, обусловливающую их электронейтральность. Этот тип адсорбции сильного электролита, по существу представляющий собой хемосорбционный процесс, носит название обменной адсорбции (Austauschadsorption)

64. Адсорбция электролитов гетерополярными адсорбентами. Адсорбция газов* и растворенных неэлектролитов гетерополярными адсорбентами, например окисью или гидратом кремния (адсорбент кислого характера) или окисью или гидратом алюминия и т. п. (основной адсорбент), подчиняется тем же закономерностям, как и адсорбция этих веществ углем.

В противоположность этому адсорбция сильных электролитов гетерополярными адсорбентами как правило представляет собой обменную адсорбцию и по Фрейндлиху и Бикерману [43] обладает следующими признаками:

1. Необратимостью адсорбционного равновесия. Адсорбированное количество электролита из раствора некоторой концентрации не уменьшается при разбавлении раствора до той величины, которая соответствует концентрации разбавленного раствора, так как образовавшееся адсорбционное соединение мало диссоциировано (Гелозо [223], Сен [238]).

2. Время, требующееся для завершения адсорбционного процесса, значительно превышает время установления адсорбционного равновесия для элек-

* Химически индиферентных в отношении адсорбента.

тролита и угля. Это объясняется тем, что адсорбируемый электролит проникает на некоторое расстояние от поверхности вглубь полярного адсорбента.

3. При повышении температуры во многих случаях величина адсорбции электролита на полярном адсорбенте во растает, чем подтверждается химический характер сорбционного процесса (Гелозо[233]).

4 Рассматриваемый тип адсорбции специфичен (индивидуален) как в отношении адсорбента, так и адсорбируемого электролита, как это соответствует химической гетерогенной реакции. Различают гетерополярные адсорбенты кислого и основного характера. Первые в обменной реакции с растворенным электролитом отдают катионы в раствор, на место которых становятся положительные ионы электролита, вторые, наоборот, способны обменивать свой анион. Так в большинстве случаев адсорбенты кислого характера (например силикагель, представляющий собой обезвоженный до содержания 2—10% H_2O гель кремневой кислоты) адсорбируют из водных растворов только основные краски, такие, у которых окрашенный ион является катионом. В этом процессе катион краски обменивается на катион адсорбента, переходящий из адсорбента в раствор. Напротив, основные адсорбенты (окислы и гидраты окисей металлов) адсорбируют только кислые краски. К числу кислых (отрицательных) адсорбентов относятся: силикагель, каолин и многие „белящие земли“, флоридин и т. п.; основными (положительными) являются: глина, гидраты и окислы алюминия, железа, бериллия и т. п.

Из водного раствора силикагель и двуокись марганца адсорбируют только основания и соли; последние разлагаются гидролитически на основание и кислоту, из которых первое связывается перечисленными адсорбентами. Напротив, гидраты железа и алюминия извлекают из раствора соли свободную кислоту, оставляя эквивалентное количество основания в растворе.

5. В случае, когда к адсорбционному процессу на полярных адсорбентах применимо уравнение изотермы Фрейндлиха, показатель степени μ значительно менее, чем для адсорбции электролитов на угле. Это указывает на большую кривизну изотермы, имеющей промежуточную форму между изотермой адсорбции для гомеополярного адсорбента и кривыми гетерогенного химического равновесия.

65. Влияние электролитов на адсорбцию растворенных веществ. Мы рассмотрим влияние концентрации водородных ионов раствора (т. е. его щелочности или кислотности) на адсорбцию главным образом неэлектролитов. Присутствие электролитов в растворе может изменять заряд поверхности адсорбента, влияющий на силы аттракции (притяжения) между молекулами неэлектролита и поверхности. Кроме того изменение концентрации ионов водорода в растворе влияет на состояние растворенного вещества, в особенности когда последнее по величине частиц приближается к коллоидному раствору (ассоциация молекул и т. п.). С другой стороны, если растворенное вещество — электролит и адсорбируется гидролитически, то реакция раствора, как это отчасти было выяснено на стр. 172, значительно отражается на величине гидролитической адсорбции.

Зависимость адсорбции неэлектролитов от pH раствора было исследовано Певзнер[247]. Для опытов исследуемые вещества растворялись в буфер-

ных растворах* с различными значениями pH. 25 *см*³ полученных растворов взбалтывались с 2 *г* очищенного древесного угля, и по установлении равновесия конечная концентрация растворенного вещества определялась аналитически. В качестве буферных растворов применялись фосфатные и ацетатные буферные смеси, охватившие диапазон значений pH от 3,5 до 8. На рис. 53 изображены графически величины адсорбции исследованных веществ, выраженные в произвольных единицах, удобных для сравнения результатов опыта, в зависимости от pH раствора. Полученные кривые имеют максимум или минимум адсорбции для значений pH около 5,2—5,3 и около 7,1—7,3; в некоторых случаях наблюдался ясно выраженный минимум адсорбции для pH = 6,2—6,3. Необходимо заметить, что абсолютное изменение величины адсорбции в исследованных примерах невелико и составляет всего лишь около 10% от величины адсорбции. Теоретического объяснения этого влияния не имеется.

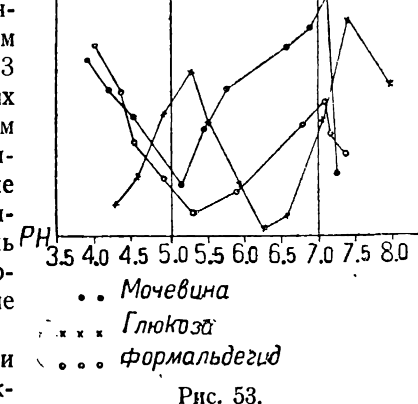


Рис. 53.

В табл. 50 приведены опыты Хоге и Вильямса[232], исследовавших влияние реакции раствора на адсорбцию краски метиленовой голубой различными углями. К 100 *см*³ 0,0025 *М* или 0,0125 *М* раствора краски авторы прибавляли определенные объемы 0,1 *N* кислоты или щелочи и общий объем раствора доводили до 125 *см*³ путем разбавления водой. Для опытов адсорбции на 100 *см*³ раствора применялся 1 *г* угля. В табл. 50 величины адсорбции выражены в процентах.

Таблица 50

Объем прибавленного раствора	Адсорбция в процентах		
	0,0025 *М*		0,0125 *М*
	Уголь из сахара	Кровяной уголь	Уголь „Дарго“
25,00 *см*³ 0,1 *N* HCl	0,0	24,5	65,1
5,00 „ 0,1 *N* „	0,0	23,2	59,1
1,00 „ 0,1 *N* „	0,0	23,2	52,9
0,75 „ 0,1 *N* „	0,0	20,8	—
0,50 „ 0,1 *N* „	0,0	23,2	52,9
0,00 „ 0,1 *N* „	0,0	23,2	59,1
0,50 „ 0,1 *N* NaOH	3,9	24,5	72,9
1,00 „ 0,1 *N* „	13,8	29,9	76,7
5,00 „ 0,1 *N* „	24,3	39,1	97,3
15,00 „ 0,1 *N* „	30,6	45,1	97,2
25,00 „ 0,1 *N* „	32,5	46,3	97,8

* См. Кольтхофф, Применение цветных индикаторов, Ленинград, 1929 (перевод); Котюков, Физическая химия, стр. 44, Томск, 1930.

Как следует из таблицы, изменение среды из кислой на щелочную вызывает резкое увеличение адсорбции краски. Метиленовая голубая представляет собой электролит с окрашенным органическим катионом и из раствора адсорбируется частично молекулярно и частично гидролитически (стр. 173). В последнем случае в растворе остается свободная кислота, приостанавливающая процесс. Естественно, что удаление кислоты путем прибавления щелочи приводит к возрастанию общей величины адсорбции. С другой стороны, прибавка щелочи заряжает уголь отрицательно и способствует адсорбции положительных ионов краски.

Таким образом pH среды резко сказывается на величине адсорбции углем красок из водного раствора. Это явление играет большую роль в практике применения углей для обесцвечивающих целей. Мы еще вернемся к нему в главе об активных углях.

66. Удельная поверхность пористых адсорбентов. Величина адсорбирующей поверхности единицы массы (1 *г*) пористого адсорбента s зависит от минимального размера (радиуса r_0) его пор, проходимых для молекул газов и растворенных веществ. Действительно, согласно (235) мы имеем:

$$s = \int_{r_0}^{\infty} \Psi(r)\, dr,$$

т. е. для данного адсорбента (с заданной поверхностной характеристикой пор) удельная поверхность s является функцией r_0:

$$s = \xi(r_0)\, *.$$

Следовательно само понятие адсорбирующей поверхности имеет относительное значение, и по существу возможно говорить только о ее величине для данного газа (или растворенного вещества). Величины молекул газов изменяются в менее широких пределах, чем частиц растворенных веществ, поэтому для газов с не слишком различным размером молекул значения s вероятно более или менее близки и во всяком случае имеют одинаковый порядок. Напротив, для частиц растворенных веществ, величины которых колеблются от размера нормальных молекул до частиц коллоидных растворов, значения s могут иметь различный порядок. В качестве примера в табл. 51 приведены величины адсорбции иода ** и краски метиленовой голубой на углях из сахара, на крупнопористом угле I и мелкопористом угле II ***. В то время

Таблица 51

Уголь	Адсорбция иода из 0,1 N водного раствора	Адсорбция метиленовой голубой из 0,15 % раствора
	в процентах	
I	88,0	73,8
II	40,3	0

* Заданной характеристике пор отвечает неизменность подинтегральной функции; в этом случае величина определенного интеграла является функцией пределов интегрирования.

** Водный 0,1 N раствор иода содержит 25 *г* KJ в литре.

*** Угли I и II не содержат на своей поверхности кислого окисла и не адсорбируют щелочь.

как величины адсорбции иода для обоих углей разнятся только в 2,2 раза, второй уголь адсорбирует неизмеримо малое количество метиленовой голубой, молекулы которой не проходят в мелкие ультрапоры угля, т. е. адсорбирующая поверхность угля II ничтожно мала для этой краски. В противоположность этому для адсорбции иода величины удельных поверхностей углей I и II имеют одинаковый порядок.

1. Термическое уравнение адсорбции (104б) содержит в качестве одного из постоянных коэфициентов величину объема поля адсорбента $s.\Delta$ для единицы его массы, заполняемого молекулами адсорбированного газа. Согласно (110а) $\ln\frac{a}{c}$ находится в линейной зависимости от обратной величины температуры $\left(\frac{1}{T}\right)$, причем отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен $\ln s.\Delta$. Так для адсорбции азота на угле из скорлупы кокосовых орехов (по опытам Титова) мы нашли на стр. 52 $s.\Delta = 4\cdot 10^{-2}\frac{см^3}{г}$. Предполагая, что адсорбированные молекулы азота располагаются в виде слоя толщиной в одну молекулу ($\Delta = 1{,}5\cdot 10^{-8}$ *см* — радиусу молекулы азота), мы находим

$$s = \frac{4\cdot 10^{-2}}{1{,}5\cdot 10^{-8}} = 3{,}5\cdot 10^{6}\frac{см^2}{г} = 350\frac{м^2}{г}.$$

Вычисленная величина удельной поверхности, очевидно, представляет собой только первое приближение.

По Ильину [38]

$$s = \frac{a}{\sigma_1}\frac{QN_0}{\varepsilon_0 - 1}\cdot\frac{1}{c}e^{-\frac{Q}{RT}}, \qquad 262$$

где a *М/г* — величина адсорбции при равновесной концентрации газа c *М/см³* и температуре T, σ_1 — поверхностная энергия угля, оцениваемая Ильиным в 1000 эрг/*см²*, Q — тепловой эффект адсорбции в эргах на моль, N_0 — число молей газа в 1 *см³* при нормальных условиях и ε_0 — диэлектрическая постоянная для этих же условий.

По Титову 1 *г* угля из скорлупы кокосовых орехов при температуре $T = 273°$ и равновесном давлении $p = 10$ *см* ртутного столба абсорбирует $1{,}04\cdot 10^{-4}$ молей на грамм азота. На основании этих значений получаем из (262):

$$s = 10^{5}\frac{см^2}{г} = 10\frac{м^2}{г},$$

т. е. величину другого порядка для одного и того же угля.

Таким образом вычисления s на основании различных теоретических представлений не дают совпадающих значений.

По нашему мнению более элементарное первое вычисление приводит к правильному порядку величины удельной поверхности.

2. Переходим к рассмотрению экспериментальных методов определения величины адсорбирующей поверхности единицы массы адсорбента.

Панет [297] разработал метод определения поверхности порошка соли, атомы металла которой имеют радиоактивные изотопы. Так для свинца мы имеем радиоактивный изотоп торий B (Th B). Панет исследовал адсорбцию Th B на порошке $PbSO_4$ из насыщенного раствора этой соли *. Рассматривая

* В химическом отношении атомы Pb и Th B ничем не отличаются друг от друга.

равновесие между насыщенным раствором соли и осадком как динамическое, мы должны допустить, что по достижении состояния равновесия атомы Pb и Th*B* будут находиться на поверхности осадка в том же соотношении, как и в растворе. Так как равновесие устанавливалось быстро, то диффузия атомов Th*B* вглубь осадка $PbSO_4$ была практически исключена. Для состояния равновесия имеем:

$$\frac{a_{\mathrm{Th}B}}{c_{\mathrm{Th}B}}=\frac{a_{\mathrm{Pb}+\mathrm{Th}B}}{c_{\mathrm{Pb}+\mathrm{Th}B}}, \qquad 263$$

т. е. количество атомов Th*B*, находящихся в поверхности 1 *г* осадка, так относится к концентрации Th*B* в растворе, как общее число атомов Pb и Th*B*, лежащих в поверхности 1 *г* осадка, относится к концентрации Pb + Th*B*, выраженной числом атомов в единице объема раствора и определяемой аналитически (например путем весового анализа). Панет прибавлял к раствору свинцовой соли ничтожнейшее количество соли Th*B** и из радиоактивных измерений определил начальную концентрацию Th*B* в растворе и концентрацию по установлении равновесия с осадком. Из этих данных легко вычислялась величина $a_{\mathrm{Th}B}$. В отношении (263) оставалась неизвестным только величина $a_{\mathrm{Pb}+\mathrm{Th}B}$, практически равная a_{Pb}. Описанным путем на опыте было найдено $a_{\mathrm{Pb}}=2{,}85\cdot10^{18}$ атомов Pb/*г*. Это число равно количеству молекул $PbSO_4$, лежащих в поверхности 1 *г* осадка $PbSO_4$; так как 1 молекула PbSO занимает площадь $1{,}84\times10^{-15}$ *см*², то удельная поверхность порошка $PbSO_4$ имеет величину $s=5{,}27\cdot10^{3}$ *см*²/*г*.

Исследуя адсорбцию красок метиленовой голубой, метилгрюн на $PbSO_4$, Панет и Раду[300] нашли, что максимальная величина адсорбции достигается в весьма разбавленных растворах красок и отвечает мономолекулярному слою. Необходимая для вычисления величина удельной поверхности была определена описанным выше методом радиоактивных индикаторов (Th*B*).

Таблица 52

Уголь	$s\ \frac{м^2}{г}$
Животный уголь	220
Уголь из липы	101
Костяной уголь	168
Активный уголь из сахара (крупнопористый)	24,8

Исследование адсорбции метиленовой голубой на порошке алмаза, величина удельной поверхности которого была вычислена из измерений размеров частиц порошка, также привело к мономолекулярному адсорбированному слою. Согласно опытам авторов каждый адсорбированный миллиграмм метиленовой голубой, отвечающий предельной величине адсорбции, соответствует адсорбирующей поверхности в 1 *м*². Допуская, что для адсорбции на угле сохраняется то же соотношение, авторы определили удельную поверхность различных углей (в отношении молекул метиленовой голубой). Табл. 52 содержит результаты их опытов.

* Поэтому

$$\frac{a_{\mathrm{Pb}+\mathrm{Th}B}}{c_{\mathrm{Pb}+\mathrm{Th}B}}=\frac{a_{\mathrm{Pb}}}{c_{\mathrm{Pb}}}. \qquad 263а$$

Берль и Буркхардт[309] вычисляли величину удельной поверхности угля, определяя число миллиграмм метиленовой голубой, адсорбированных 1 *г* угля при комнатной температуре и равновесной концентрации 1 *г* в литре. Согласно их опытам между повышением температуры при смачивании 1,5 *г* угля 10 *см*³ бензола и величиной удельной поверхности, определенной по метиленовой голубой, существует прямая зависимость, так что увеличение удельной поверхности угля на 60 *м*²/*г* приводит к возрастанию температуры в опыте смачивания на 1°.

Если адсорбент представляет собой плотный порошок, лишенный пор, то определение величины удельной поверхности может быть произведено таким способом (Бахман и Бригер[305]): определяется величина адсорбции краски (например метиленовой голубой) на плоской поверхности адсорбента (например стекла, кварца) известной величины и вычисляется величина адсорбции a_1, отвечающая определенной равновесной концентрации краски (либо просто предельная величина адсорбции) для 1 *м*² поверхности. Измерив величину адсорбции краски в таких же условиях для 1 *г* порошка, полученного раздроблением того же вещества, находим величину адсорбирующей поверхности:

$$s = \frac{a}{a_1} \frac{м^2}{г}. \qquad 264$$

Шмидт, Дюран[301] и Шельте[302] определяли удельную поверхность стекла, измеряя уменьшение веса пластинки стекла с известной поверхностью, помещенной на определенное время в раствор $Na_2CO_3 + NaOH$. Пусть потеря веса составляет *b* миллиграмм для каждого квадратного метра поверхности. Определяя убыль веса 1 *г* порошка стекла, находившегося в растворе $Na_2CO_3 + NaOH$ в одинаковых условиях (*B мг*), мы получаем величину удельной поверхности *s* как отношение:

$$s = \frac{B}{b} \frac{м^2}{г}. \qquad 265$$

Таблица 53

Адсорбент	$s\ \frac{м^2}{г}$	Исследователи	Примечание
Уголь из скорлупы кокосовых орехов	350	По опытам Титова (Hückel[36])	Вычисление из термич. уравн. адсорбции
То же	131	Вильямс[294]	
Уголь для противогазов .	1 000	Лемб, Вильсон и Чаней[293]	Ориентировочный подсчет согласно изотерме сорбции пара
То же	160—436	Лоури и Хьюлетт[296]	По изотерме сорбции водяных паров
Животный уголь	133	Густавер[299]	То же
Силикагель	450	Мейер[303]	»
Шабазит *	380	Шмидт[301]	»
Силоксен **	350	Каутский и Блинов[308]	Вычислено согласно рентгенограмме для $CaSi_2$

* Природный алюмосиликат кальция (натрия).

** Пористый продукт взаимодействия $CaSi_2$ и водных растворов кислот, имеющий химич. формулу $H_6Si_6O_3$.

В заключение мы приведем в табл. 53 (см. стр. 181) удельные поверхности некоторых пористых адсорбентов, найденные различными авторами. Эта таблица будет служить дополнением к табл. 52.

Таким образом в среднем удельная поверхность пористых адсорбентов приведенных в табл. 53, имеет порядок 200—500 $\frac{м^2}{г}$

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 4*.

194. **Freundlich,** *Адсорбция растворенных веществ,* „Z. Phys Ch.", **57,** 385 (1907), **73,** 385 (1910). 195. **Michaelis und Rona,** *Исследование адсорбции смеси растворенных веществ углем* „Biochem Zt.", **15,** 196 (1908). 196. **Masius,** то же. Диссертация. Лейпциг (1908). 197. **Rona und Michaelis,** *Совместная адсорбция ацетона, уксусной кислоты и сахара,* „Biochem Zt.", **16,** 489 (1909). 198. **Freundlich und Neumann,** *Адсорбция веществ из различных растворителей,* „Z. Phys. Ch.", **67,** 538 (1909). 199. **Freundlich und Masius,** *Адсорбция смеси веществ из растворов,* V. Bemmelen Festschrift, стр. 88 **(1910).** 200. **Williams,** *Исследование адсорбции растворенных веществ углем,* Medd. fr. Kongl. Vet. Akad. Nobelinst, № 27 **(1913).** 201. **Mecklenburg,** *Об аффинных изотермах адсорбции* „Z. Phys· Ch.", **83,** 609 (1913). 202. **Раковский, А. В.,** *К учению об адсорбции. Монография* (1913). 203. **Mark,** *Исследование скорости адсорбции растворенных веществ,* „Z. Elektroch.", **20,** 515 (1914). 204. **Rona und Tóth,** *Исследование адсорбции смеси растворенных веществ,* „Biochem Zt.", **64,** 293 (1914). 205. **Arendt,** *Скорость адсорбции растворенных веществ,* „Koll Beich.", **7,** 212 (1915). 206. **Шилов и Лепинь,** *Адсорбция электролитов и молекулярные силы,* Известия Ломонос. физ. хим. общ., т. I, тетр. № 1 (1919). „Z. Phys. Ch." (1920). 207. **Rona und Michaelis,** *Адсорбция смеси электролитов,* „Biochem Zt.", **94,** 290 (1919). 208. **Polanyi,** *Адсорбция из растворов ограниченно растворенных веществ,* „Z. f. Phys.", **2,** 111 (1920). 209. **Шилов,** *К теории адхезионных явлений.* Труды Российск. научно-хим. и-та, вып. **3** (1921) „Z. Phys. Ch.", **100,** 425 (1922). 210. **Bark and King,** *Определение адсорбции растворителя и растворенных веществ,* „J. Chem. Soc.", **119,** 454 (1921). 211, **Firth,** *Сорбция иода углем из различных растворителей,* „Trans. Faraday. Soc.", **16,** 434 (1921); „J. Chem. Soc.", **123,** 312, 1219 (1923). 212. **Bartell and Miller,** *Адсорбция активным углем из сахара,* „I. J. Am. Chem. Soc.", **44,** 1866 (1922). II. „J. Am. Chem. Soc.", **45,** 1106 (1923). 213. **Berl und Wachendorf,** *О природе адсорбции веществами с большой поверхностью,* „Z. angew. Ch.", **37,** 747 (1924). 214. **Kolthoff,** *Адсорбция электролитов углем,* „Könikl. Akad. Wettensch. Amsterdam", **33,** 500 (1924). 215. **Miller,** *Доказательство гидролитической адсорбции солей,* „J. Am. Ch. Soc.", **46,** 1150 (1924). 216, **Bartell and Miller,** *Адсорбция углем из сахара,* III. *О механизме адсорбции,* „J. Phys. Chem.", **28,** 992 (1924). 217. **Шилов и Некрасов,** *Исследование адсорбции комплексных соединений,* Ж. Русск. хим. общ., 58, 207 (1926); „Z. Phys. Ch.", **118,** 79 (1925). 218. **Richardson and Roberston,** *Криоскопический метод исследования адсорбции,* „J. Chem. Soc.", **127,** 553 (1925). 219. **Miller,** *Исследование адсорбции электролитов на беззольном угле,* „J. Am. Ch. Soc.", **47,** 1270 (1925). 220. **Berl and Wachendorf,** *Адсорбция из растворов (краски, бруцина, иода) на угле и силикагеле,* „Koll. Zt.", **36,** (Erg. Bd), 36 (1925). 221. **Mukherjee,** *О природе гидролитической адсорбции,* „Quarterly Journ. Indian. Chem. Soc.", **2,** 191 (1925). 222. **Bancelin,** *Исследование адсорбции растворенных веществ,* „J, chim. physique", **22,** 518 (1925). 223. **Geloso,** *Адсорбция растворенных веществ гетерополярными адсорбентами,* „Ann. Chim.", **6,** 413 (1926). 224. **Шилов и Чепелевецкий,** *К вопросу о растворимости и адсорбции электролитов,* „Ж. Русск. хим. общ", **58,** 1203 (1926); „Z. Phys. Ch.", **123,** 248 (1926). 225. **Дубинин,** *Адсорбция веществ углем из разбавленных водных растворов,* „Ж. Русск. хим. общ.", **56,** 1187 (1926); „Z. Phys. Ch.", **123,** 86 (1926). 226. **Miller,** *Метод очищения (обеззоливания) угля,* „J. Phys. Ch.", **30,** 1031 (1926). 227. **Miller,** *Адсорбция из растворов беззольными углями,* „J. Phys. Ch.", **30,** 1162 (1926). 228. **Крестинская,** *Исследование адсорбции растворенных веществ углем,* „Ж. Русск. хим. общ.", **58,** 998 (1926). 229. **Kolthoff,** *Адсорбция*

---

* Главным образом по адсорбции углями; литература, относящаяся к силикагелю, приведена в главе VII.

электролитов на чистых беззольных углях, „Rec. Trav. chim. Pays—Bas.", **46,** 549 (1927); „Z. Elektroch.", **33,** 497 (1927). 230. **Шилов и Некрасов,** *Адсорбция и химическая природа органических соединений*, „Z. Phys. Ch.", **130,** 65 (1927) 231. **Ruff und Roesner,** *Адсорбция твердыми поверхностями*, „Ber.", **60,** 411 (1927). 232. **Hange and Williams,** *Влияние* pH *среды на адсорбцию углями*, „Ind. Engin. Chem.", **19,** 943 (1927). 233. **Miller,** *Сравнение адсорбции растворенных веществ на очищенных и неочищенных углях*, „J. Phys. Ch.", **31,** 1197, (1927). 234. **Дубинин,** *Адсорбция веществ из разбавленных водных растворов в присутствии неэлектролитов*, „Ж. Русск. хим. общ.", **59,** 1043 (1927); „Z. Phys. Ch.", **128,** 266 (1927). 235. **Miller,** *Адсорбция растворенных веществ беззольными углями.* Colloid Symphosium. Monograph., **5,** 55 (1927). 236. **Талмуд,** *Гидролитическая адсорбция и смещение равновесия*, „Koll. Zt.", **43,** 386 (1927). 237. **Фрумкин и Донде,** *О гидролитической адсорбции на платиновой черни и угле*, „Ber.", **60,** 1816 (1927). 238. **Sen,** *Адсорбция растворенных веществ гетерополярными адсорбентами*, „J. Phys. Ch.", **31,** 922 (1927) 239. **Parks and Bartlett,** *Влияние органических солей на адсорбцию неорганических кислот и оснований углем из сахара*, „J. Am. Ch. Soc.", **49,** 1698 (1927). 240. **Шилов и Певзнер,** *Адсорбция веществ из смесей растворителей*, „Ж. Русск, хим. общ.", **59,** 158 (1927). 241. **Дубинин,** *Адсорбция смесей электролитов на угле*, „Ж. Русск. хим. общ.", **50,** 952 (1928); „Z. Phys. Ch.", **135,** 24 (1928). 242. **Angalesku und Cõmanesku,** *Адсорбция уксусной и пропионовой кислот в присутствии солей с одноименными ионами*, „Bulet. Soc. Chim. Romania", **10,** 170 (1928). 243. **Trividic,** *Адсорбция иода углем из смесей органических растворителей*, „Compt Rend.", **186,** 1358 (1928). 244. **Angalesku und Cõmanesku,** *Адсорбция пикриновой кислоты углем из смесей расшворителей*, „Koll. Zt.", **44,** 288 (1928). 245. **Шилов и Чмутов,** *О первой стадии адсорбции и гидролитической адсорбции*, „Z. Phys. Ch.", **133,** 188 (1928). 246. **Чепелевецкий,** *Гидролитическая и молекулярная адсорбция хлоридов щелочных металлов*, „Z. Ph. Ch.", **136,** 34 (1928). 247. **Певзнер,** *Адсорбция растворенных веществ и* pH *раствора*, „Z. Phys. Ch.", **133,** 122 (1928). 248. **Birutowitsch,** *Адсорбция красок из водных растворов углями, силикагелем и землями*, „Koll. Zt.", **34,** 239 (1928). 249. **Hayne und Polanyi,** *Адсорбция из растворов углем ограниченно растворенных веществ*, „Z. Phys. Ch.", **132,** 384 (1928). 250. **Kolthoff,** *Адсорбция сильных электролитов беззольным углем*, „Z. Elektroch.", **33,** 497 (1928). 251. **Некрасов,** *Об обращении правила Траубе при адсорбции углями*, „Z. Phys. Ch.", **136,** 379 (1928). 252. **Holmes and Kelvey,** *Об обращении правила Траубе*, „J. Phys. Chem.", **32,** 1522 (1928). 253. **Griffin, Richardson and Roberston,** *Адсорбция органических кислот животным углем*, „J. Chem. Soc.", стр. 2705 **(1928)**. 254. **Некрасов,** *Об адсорбции углем одноосновных жирных кислот*, „Z. Phys Ch.", **136,** 18 (1928). 255. **Trividic,** *Адсорбция голоидов и некоторых солей активным углем из органических растворителей.* „Rev. gen. Colloides", **7,** 14, 67 (1929). 256. **Брунс и Фрумкин,** *О связи между газовым зарядом угля и адсорбцией электролитов I*, „Z. Phys. Ch.", **141,** 141 (1929). 257. **Бурштейн и Фрумкин,** то же, II, „Z. Phys. Ch.", **141,** 158 (1929). 258. **Бурштейн и Фрумкин,** *Об адсорбции электролитов обезгаженным углем*, „Z. Phys. Ch.", **141,** 219 (1929) 259. **Шилов и Чмутов,** *Обезгаженный уголь как адсорбент*, „Z. Phys. Ch", **143,** 41 (1929). 260. **Bartell and Sloon,** *Исследование адсорбции углем веществ для всей области концентраций*, „J. Am. Ch. Soc.", **51,** 1643 (1929). 261. **Herz und Lorenz,** *О зависимости адсорбции растворенных веществ от свойств раствора и растворителя*, „Koll. Zt.", **47,** 331 (1929). 262. **Landt und Bhargava,** *Об адсорбционных свойствах препаратов активного беззольного угля*, „Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind", **79,** 470 (1929). 263. **Tamamuhi,** *Адсорбция фтор-иона.* „Koll. Zt.", **47,** 58 (1929). 264. **Sata,** *О связи между растворимосшью и адсорбцией.* „Koll. Zt.", **49,** 275 (1929). 265 **Sabalitschka,** *Обращение правила Траубе при адсорбции органических кислот на угле из сахара*, „Pharmaz. Ztg.", **74,** 382 (1929). 266. **Фрумкин,** *Об адсорбции фенолов на поверхности раздела: вода — воздух, вода — уголь и вода — ртуть*, „Rec. Trav. chim. Pays-Bas.", **48,** 288 1929. 267. **Крестинская,** *Величина адсорбции и навеска угля*, „Ж. Русск. хим. общ.", **61,** 2111 (1929). 268. **Kolthoff and Goot,** *Адсорбция ароматических соединений углем из водных растворов*, „Rec. Trav. chim. Pays-Bas.", **48,** 265 (1929). 269. **Phelps and Peter,** *Влияние концентрации водородных ионов на адсорбцию слабых электролитов чистым углем*, „Proc. Roy. Soc. London A", **124,** 554 (1929). 270 **Рабинерзон,** *Адсорбция и объем раствора*, „Koll. Zt.", **48,** 231 (1929). 271. **Жуков и Шипулина,** *Адсорбция комплексных платиновых соединений углем*, „Koll. Zt.", **49,** 126 (1929); „Ж. Русск. хим. общ.", **60,**

1485 (1930). 272. **Phelps,** *Адсорбция фумаровой и малеиновой кислот чистым углем,* „J. Chem. Soc.", стр. 1724 **(1929).** 273. **Крестинская,** *Адсорбция уксусной, бензойной кислот и кристаллвиолета из водных растворов,* „Koll. Zt.", **49,** 395 (1930). 274. **Herz und Levi,** *Растворимость и сорбируемость бензойной и салициловой кислот из смешанных растворителей,* „Koll. Zt.", **50,** 21 (1930). 275. **Лепинь,** *Об адсорбции холестерина углем,* „Biochem. Zt.", **226,** 195 (1930). 276. **Шилов, Шатуновская и Чмутов,** *О химическом состоянии поверхности активного угля,* „Z. Phys. Ch. A.", **149,** 211 (1930). 277. **Piatti und Spreck,** *Адсорбция крезола активным углем,* „Z. Angew. Ch.", **43,** 308 (1930). 278. **Шилов и Чмутов,** *Об адсорбции соляной кислоты из водного раствора на обезгаженном угле,* „Z. Phys. Ch. A.", **148,** 233 (1930). 279. **Шилов, Шатуновская и Чмутов,** *О поверхностных окислах угля,* „Z. Phys. Ch.", **150,** 31 (1930). 280. **Бурштейн, Фрумкин и Лавровская,** *Адсорбция кислот на обезгаженном угле и угле, насыщенном водородом,* „Z. Phys. Ch. A.", **150,** 421 (1930). 281. **Wöhler und Wenzel,** *О значении уравнения изотермы Бодекеру,* „Koll. Zt.", **53,** 273 (1930). 282. **Hayman und Boye,** *Адсорбция из растворов и полярность растворителей,* „Naturwiss", **18,** 157 (1930). 283. **Angalesku und Cŏmanescu,** *Адсорбция веществ из смесей рестворителей* II, „Koll. Zt.", **50,** 114 (1930). 284. **Hayman und Boye,** *Адсорбция из растворов в связи с диэлектрическими свойствами растворителя* I, „Z. Phys. Ch. A.", **150,** 219 (1930). 285. **Брунс и Фрумкин,** *Платинированный уголь как водородный электрод,* „Z. Phys. Ch. A.", **147,** 125 (1930). 286. **Фрумкин,** *Об адсорбции электролитов активным углем,* „Koll. Zt.", **51,** 123 (1930). 287. **Trewellen,** *Адсорбция красок на поверхности стекла и никеля,* „Z. Phys. Ch.", **153,** 52 (1931). 288. **Брунс,** *О влиянии измельчения угля на адсорбцию жирных кислот,* „Koll, Zt.", **54,** 33 (1931). 289. **Bun Ichi Tamamushi,** *Адсорбция двузамещенных производных бензола животным углем,* „Bull. chem Soc. Japan", **6,** 74 (1931); „Chem. Zentralbl.", II, 401 **(1931).** 290. **Bartell, Scheffler and Sloon,** *Адсорбция силикагелем бинарных смесей неводных растворителей для всего диапазона концентраций,* „J. Am. Ch. Soc.", **53,** 2501 (1931). 291. **Bartell and Scheffler,** То же для угля, „J. Am. Ch. Soc.", **53,** 2505 (1931). 292. **Дубинин,** *Пористость угля и время установления адсорбционного равновесия,* „Z. Phys. Ch.", **155,** 116 (1931). 293. **Млодзеевский,** *Адсорбция смеси кислот жирного ряда,* „Ж. физ. химии", **2,** 125 (1931).

Удельная поверхность адсорбентов.

294. **Williams** (кокосовый уголь), „Proc. Roy. Soc.", **30,** 48 (1918). 295. **Lamb, Wilson and Chaney** (уголь), „Ind. Engin. Chem.", **11,** 420 (1919). 296. **Lowry and Hulett** (уголь), „J. Am. Ch. Sos. **42,** 1393 (1920) 297. **Paneth** (уголь), „Z. Elektroch.", **28,** 113 (1922). 298. **Panet une Vorwerk** (уголь), „Z. Phys. Ch.", **101,** 445 (1922). 299. **Custaver** (угля), „Koll. Beich.", **15,** 185 (1922). 300. **Paneth und Ranu** (алмаз, уголь), „Ber.", **57,** 1221 (1924). 301. **Schmidt und Duran** (стекло), „Z. Phys. Ch.", **108,** 128 (1924). 302. **Schelte** „Z. Phys. Ch.", 114, 394 (1924). 303. **Mayer** (силикагель), „Z. angew. Ch.". **37,** 36 (1924). 304. **Ильин** (уголь), „Zt. Phys.", **33,** 435 (1925) 305. **Bachman und Briger,** „Koll. Zt.", **39,** 334 (1926). 306. **Duran** (стекло), „Z. Phys.", 37, 419 (1926). 307. **Schmidt** „Z. Phys. Ch.", **133,** 263 (1928). 308. **Kautsky und Blinoff** (силоксен), „Z. Phys. Ch.", **139,** 497(1928). 309. **Berl und Burkhardt** (уголь), „Z. angew. Ch.", **43,** 330 (1930).

---

5 ГЛАВА

СТАТИЧЕСКАЯ И ДИНАМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СОРБЕНТОВ

67. Равновесная статическая активность. Наиболее важное практическое применение сорбентов заключается в извлечении из воздуха газов или паров, содержащихся в нем как примесь. Поэтому качество сорбентов в отношении сорбции какого-либо газа или пара на практике характеризуется величиной сорбции газа или пара из атмосферы воздуха. Максимальное количество газа (пара), сорбируемое единицей массы сорбента при равновесии с газом (паром), содержащимся в воздухе при температуре T и имеющим концентрацию C, мы назовем равновесной статической активностью сорбента. Равновесная статическая активность представляет собой величину сорбции газа (пара) из смеси газов (воздух) и при неизменном составе и давлении воздуха является функцией концентрации газа (пара) и температуры.

Согласно правилу вытеснения (стр. 69) величина сорбции газа или пара из смеси газов всегда менее, чем вне смеси, так как наряду с сорбцией газа (пара) происходит сорбция газов, входящих в состав воздуха. Однако последние сорбируются в малой степени и могут вызывать весьма значительное понижение величины сорбции только такого газа или пара, который сам столь же мало сорбируется как и газы из воздуха. Этот случай имеет чрезвычайно ограниченное практическое значение (извлечение благородных газов из воздуха), ибо для него величина сорбции газа составляет ничтожнейшую долю веса сорбента. При практическом применении сорбентов обычно имеют дело с парами, сорбция которых во много раз превышает сорбцию газов из воздуха. Если сорбция такого пара представляет собой адсорбцию в смысле представлений Поляни (стр. 71), то влияние воздуха вероятно весьма мало, так как по правилу вытеснения компонент смеси, характеризующийся значительным преобладанием величины адсорбции по сравнению с другими, адсорбируется практически так же, как и вне смеси, но вызывает сильное понижение адсорбции других компонентов смеси (см. 69).

В случае капиллярной конденсации пара присутствие воздуха понижает величину сорбции и вызывает необратимость сорбционного процесса (стр. 94), делая равновесную статическую активность сорбента в известных пределах неопределенной величиной. Заметим, что согласно изотермам капиллярной конденсации, приведенным на рис. 23 (стр. 94), роль необратимости процесса (явление гистерезиса) достаточно велика только в области давлений паров близких к состоянию насыщения. Обычно на практике, при сорбции паров в области относительно малых концентраций, пренебрегают влиянием газов, входящих в состав воздуха, на величину сорбции и выражают зависимость величины сорбции пара (равновесной статической активности) от концентрации и температуры теми уравнениями, которые были выведены во второй и третьей главах книги для сорбции газов и паров вне смеси с другими газами.

Наиболее распространенный метод экспериментального определения равновесной статической активности сорбента заключается в пропускании

тока воздуха, содержащего исследуемый пар постоянной концентрации, через небольшой слой сорбента, помещенный в U-образную трубку, до постоянства веса сорбента при постоянной температуре. Привес сорбента, при учете веса пара, заполняющего трубку при окончательном взвешивании, представляет собой величину сорбции, которая обычно относится к единице массы сорбента (пренебрегая изменением величины адсорбции воздуха при сорбции пара).

Для практических целей наиболее рационально выражать равновесную статическую активность сорбента числом миллимолей пара, сорбированных единицей массы сорбента при состоянии равновесия при температуре T с паром, имеющим концентрацию C *мМ/л*. Весьма часто пользуются другими способами выражения равновесной статической активности: в *см*^{3} пара или газа при нормальных условиях, сорбированных 1 *г* сорбента (a *см*^{3}/*г*); в миллиграммах пара (газа) на 1 *г* сорбента (a *мг/г*) и в процентах веса сорбированного пара от исходного веса сорбента. Мы будем пользоваться исключительно первым способом выражения статической активности (a *мМ/г*). Для пересчета величины равновесной статической активности, выраженной в других единицах, в *мМ/г* служат следующие формулы:

$$a\,\frac{мМ}{г} = \frac{1}{22{,}41}\,a\,\frac{см^3}{г}; \qquad 266$$

$$a\,\frac{мМ}{г} = \frac{1}{M}\,a\,\frac{мг}{г} \qquad 267$$

$$a\,\frac{мМ}{г} = \frac{1000}{100\cdot M}\,a\,\% = \frac{10}{M}\,a\,\%, \qquad 268$$

в которых M — молекулярный вес пара и 22,41 — объем в *см*^{3} 1 миллимоля пара (газа) при нормальных условиях ($T = 273°$, $p = 760$ *мм* ртутного столба). Очевидно, что указанию величины статической активности должно сопутствовать указание равновесной концентрации пара (газа) C и температуры T.

Весьма часто относят величину сорбции к массе сорбента, заключающейся в единице объема слоя зерен сорбента. Если Δ — вес 1 *см*^{3} слоя зерен сорбента (гравиметрический удельный вес см. стр. 279), то равновесная статическая активность 1 *см*^{3} слоя адсорбента a *мМ/см*^{3} выразится:

$$a\,\frac{мМ}{см^3} = \Delta\cdot a\,\frac{мМ}{г}. \qquad 269$$

Аналогичные соотношения мы имеем и для других способов выражения равновесной статической активности.

68. Динамическая активность слоя сорбента. Динамическая активность слоя сорбента характеризует так называемый динамический метод работы слоя, в котором воздух, содержащий примесь газов или паров, пропускается через слой сорбента, задерживающий хорошо сорбируемые газы и пары (противогаз, рекуперация паров растворителей и т. п.). Процесс поглощения ведется до момента появления следов газа или пара за слоем сорбента (момента „проскока“), после чего слой сорбента практически считается отработавшим.

Динамическая активность слоя сорбента обычно измеряется промежутком времени, истекшим с момента начала пропускания струи воздуха через слой сорбента, содержащей исследуемый газ или пар, до момента проскока, регистрируемого подходящей аналитической реакцией. Этот промежуток времени называется временем защитного действия слоя или сокращенно „временем до проскока". Время защитного действия слоя сорбента, как это будет показано далее, зависит от природы газа (пара) и сорбента, геометрической формы слоя*, диаметра зерен сорбента, скорости смеси воздуха и газа (пара) и концентрации газа или пара в воздухе. По этим причинам возможно говорить только о динамической активности слоя сорбента, так как динамическая активность не обладает свойством удельной величины и не может быть отнесена к единице массы сорбента или единице объема его слоя.

Понятие динамической активности было впервые введено проф. Н. А. Шиловым на основании исследований в фронтовой лаборатории в 1916 г.**. В 1917 г. явление было подвергнуто всестороннему изучению совместно с Л. К. Лепинь и С. А. Вознесенским[322].

69. Кинетика сорбции газа или пара из тока воздуха. Динамическая активность слоя сорбента представляет собой сложную функцию, в основном зависящую от двух факторов — статической активности сорбента и скорости сорбции газа или пара из тока воздуха. Если первый фактор имеет относительно простую физическую природу и легко измеряем, то второй, кинетический фактор, слагается из сочетания ряда процессов и поэтому представляет значительные трудности для математического анализа в случае реальных сорбентов.

Скорость сорбции пара весьма сильно уменьшается в присутствии постороннего газа (например воздуха), так как газ затрудняет диффузию молекул пара вблизи поверхности сорбента и в объеме его пор. По опытам Харнеда[317] состояние равновесия при сорбции паров хлорпикрина на тщательно обезгаженных технических активных углях при $T = 293°$ (концентрация хлорпикрина $C_0 = 7{,}8$ *мМ/л*) завершается в течение 100 сек., в то время как в присутствии воздуха ($p = 1$ *ат*) процесс сорбции заканчивается только в течение нескольких часов.

По представлениям Нернста*** кинетика гетерогенного процесса определяется течением во времени отдельных его составляющих процессов. Если скорость одного из составляющих процессов много менее скорости остальных, то скорость рассматриваемого гетерогенного процесса практически совпадает со скоростью самого медленного процесса.

Так при растворении мрамора в разбавленной соляной кислоте скорость химической реакции весьма велика, и ближайшие к поверхности мрамора области раствора быстро обедневают в отношении кислоты, убыль которой восполняется путем медленного процесса диффузии кислоты к поверхности мрамора через слой раствора продукта реакции ($CaCl_2$). Все молекулы кислоты, достигающие поверхности мрамора, практически мгновенно реагируют с мрамором, и очевидно, что скорость растворения определяется скоростью наиболее медленного процесса диффузии. Перемешивание раствора уменьшает толщину слоя, имеющего значение для диффузии, и тем самым ускоряет процесс.

* Для слоев постоянного сечения — от соотношения между высотой слоя и площадью его сечения.

** Отчет № 6 химической лаборатории западного фронта, январь 1917 г. Изучением динамической активности занимались также Степанов и Киреев[320].

*** Nernst, Theoretische Chemie, Stuttgart, 1926, стр. 668.

Мекленбург и Кубелька [318] применили изложенные представления Нернста для кинетики капиллярной конденсации пара в сорбенте, сорбируемого из тока воздуха. Вообразим поверхность сорбента F, вдоль которой двигается ток воздуха, содержащий пар, с линейной скоростью U. Обозначим через C концентрацию пара в воздухе и через C' концентрацию насыщенного пара в порах сорбента (при концентрации пара $> C'$ поры сорбента заполняются ожиженным паром). По представлениям авторов скорость конденсации пара в капиллярах, т. е. собственно сорбции, весьма велика по сравнению со скоростью диффузии через газовый слой, адхерированный (удерживаемый) на поверхности сорбента. Если δ — толщина адхерированного слоя, имеющего значение для диффузии, то по закону Фикка количество продиффундировавшего пара dC за время dt выразится:

$$dC = -DF\frac{dC}{dz}\,dt, \tag{270}$$

где $\frac{dC}{dz}$ — градиент концентрации (падение концентрации на единицу длины) по направлению нормали к поверхности сорбента, и знак минус указывает на уменьшение концентрации пара в процессе диффузии. На наружной стороне адхерированного слоя концентрация пара равна C на поверхности сорбента C'; допуская в первом приближении равномерное падение концентрации пара в слое δ от величины C до C', имеем:

$$\frac{dC}{dz} = \frac{C - C'}{\delta}.$$

Поэтому скорость диффузии газа через слой δ $\left(-\frac{dC}{dt}\right)$, равная скорости сорбции, выразится (уравнение Нернста):

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{DF}{\delta}(C - C'). \tag{271}$$

Толщина адхерированного слоя δ зависит от линейной скорости воздуха вдоль поверхности сорбента U. Опытные исследования приводят к следующей эмпирической зависимости δ от U:

$$\delta = \frac{\delta_o}{U^n}, \tag{272}$$

где n и δ_o — константы. При $U = 1$ $\delta = \delta_o$, следовательно константа δ_o представляет собою толщину адхерированного слоя при линейной скорости смеси воздуха и пара, равной единице. Мы воспользуемся уравнениями (271) и (272) для математического анализа динамической работы слоя сорбента.

70. Работа слоя сорбента в процессе динамического поглощения. Вообразим слой сорбента, находящийся в трубке и мысленно разделенный перегородкой AA от воздуха, содержащего пар или газ с концентрацией C_o; удаление перегородки вызывает прохождение тока воздуха и пара через слой сорбента с постоянной скоростью. Разобьем слой сорбента на элементарные слои s_1 s_2 ... и через b_1 b_2 .. обозначим элементарные слои воздуха в трубке (рис. 54). С момента начала опыта (удаления перегородки) объем

воздуха, соответствующий элементарному слою b_1, последовательно проходит через элементарные слои сорбента s_1 s_2 .... Каждый элементарный слой s сорбирует некоторое количество пара, и его концентрация в объеме b_1 уменьшается по мере продвижения этого объема воздуха в слое сорбента и наконец достигнет в некотором слое s_l величины C_1, являющейся минимальной концентрацией пара, регистрируемой аналитически. Следовательно пар, содержавшийся в первом элементарном объеме воздуха b_1, практически сорбирован нацело слоем сорбента, заключающим s_l элементарных слоев.

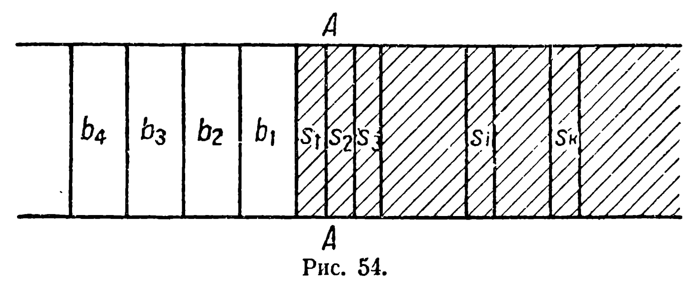


Рис. 54.

В результате описанного процесса (прохождения объема воздуха b_1 через слой сорбента) первый элементарный слой сорбировал количество пара x_1, второй x_2 и т д., причем $x_1 > x_2 > x_3$, так как объем воздуха b_1 находился одно и то же время в соприкосновении с каждым слоем s, и сорбированное количество пара каждым элементарным слоем, очевидно, тем более, чем более концентрация пара в объеме b_1. Если a — равновесная статическая активность сорбента, отвечающая исследуемой концентрации пара C_0, то отношение количества пара x, сорбированного каждым элементарным слоем*, к статической активности a будет показывать степень насыщения (использования) сорбента в результате прохождения объема воздуха b_1 через слой сорбента. Кривая 1 на рис. 55 изображает схематически распределение пара, сорбированного слоем, по его длине L для рассмотренного элемента сорбционного процесса.

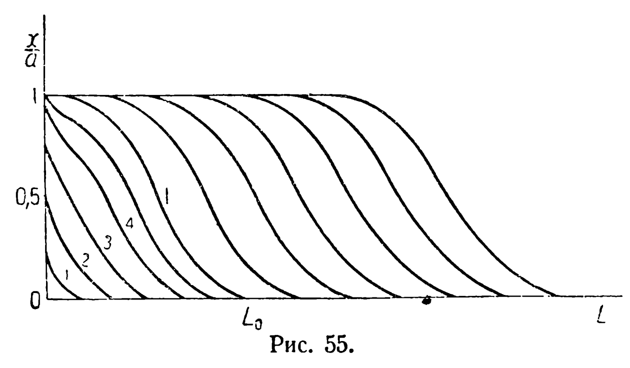


Рис. 55.

Картина, аналогичная описанной, будет повторяться и при прохождении второго элементарного объема воздуха b_2 через слой сорбента с той разницей, что элементарные слои s, участвующие в сорбции пара из первого объема b_1, при прохождении объема воздуха b_2 сорбируют относительно меньшее количество пара, чем это имело место для первого объема, так как эти слои уже содержат сорбированный пар. Поэтому предел концентрации C_1 в объеме воздуха b_2 будет достигнут в слое s_k, лежащем далее от начала слоя сорбента, чем слой s_l.

* Рассчитанное на 1 г сорбента.

Соответствующая кривая степени насыщения сорбента (кривая использования сорбента), отвечающая суммарному эффекту прохождения объемов воздуха b_1 и b_2, будет иметь иную форму (см. кривую *2* на рис. 55). Дальнейшее течение сорбционного процесса характеризуется кривыми *3*, *4* и т. д., форма которых непрерывно эволюционирует. Это изменение формы кривых будет иметь место в рассматриваемой первой стадии процесса до тех пор, пока первый элементарный слой сорбента не достигнет статического насыщения $\frac{x}{a} = 1$. С этого момента каждый элементарный объем воздуха, проходящий через слой сорбента, будет следовать через элементарные слои сорбента, степень использования $\left(\frac{x}{a}\right)$ которых непрерывно изменяется от 1 до весьма малой величины, отвечающей концентрации C_1, т. е. условия образования последующих кривых использования сорбента будут совершенно тождественными. С этого момента начинается вторая стадия сорбционного процесса, характеризующаяся неизменной формой кривой использования сорбента, которая при дальнейшем течении процесса сорбции пара из тока воздуха перемещается поступательно с постоянной скоростью вдоль слоя сорбента. Момент выхода начала кривой, отвечающий пределу концентрации пара в воздухе C_1, регистрируемого аналитически, будет, очевидно, соответствовать истечению времени защитного действия слоя сорбента.

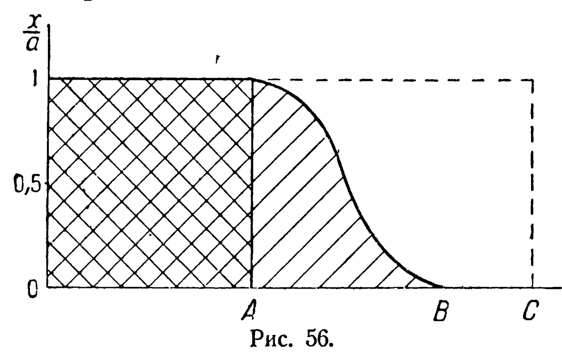


Рис. 56.

На рис. 56 изображена кривая использования сорбента для некоторого момента сорбции газа или пара из тока воздуха. Для слоя сорбента *OA* отношение $\frac{x}{a} = 1$, т. е. слой достигнул предела сорбции. Назовем его **отработавшим слоем** сорбента. Напротив, в слое *AB* отношение $\frac{x}{a}$ изменяется от 1 до весьма малой величины, отвечающей пределу чувствительности реакции, регистрирующей проскок (практически до нуля), и все элементарные слои, составляющие слой *AB*, участвуют в сорбции газа или пара — это будет **работающий слой** сорбента. Наконец для слоя *BC* $\frac{x}{a} = O$, и сорбент, заключающийся в этом слое, еще не вступил в работу.

Изложенная в этом параграфе картина сорбции газа (пара) из тока воздуха разработана Мекленбургом и Кубелька [318].

71. Защитное действие слоя сорбента и его длина. В процессе исследования динамического поглощения газа или пара слоем сорбента из тока воздуха истечение времени защитного действия различных участков слоя сорбента фиксируется по появлению за каждым слоем минимальной кон-

центрации газа (пара) C_1, могущей быть зарегистрированной аналитически. Поэтому за кинетикой сорбционного процесса целесообразно следить по продвижению в слое сорбента поверхности равных концентраций C_1, т. е. геометрического места точек свободного пространства между зернами сорбента, имеющих концентрацию газа C_1. Для слоя сорбента с постоянным сечением, состоящего из зерен одинакового размера, скорость воздуха будет иметь одинаковую величину в любом месте сечения, и поверхность равных концентраций C_1 будет являться в первом приближении плоскостью нормальной к оси слоя. Назовем эту плоскость фронтальной плоскостью газа концентрации C_1 или сокращенно фронтом газа концентрации C_1.

В предыдущем параграфе мы рассматривали процесс сорбции газа или пара из тока воздуха как состоящий из двух стадий. Первая стадия процесса характеризовалась непрерывным изменением формы кривой использования сорбента и следовательно переменной скоростью продвижения фронта газа в слое сорбента. В самом деле согласно изложенной картине процесса защитное действие слоя сорбента, содержащего i элементарных слоев, ничтожно мало, так как только в слое s_i концентрация газа в первом элементарном объеме воздуха b_1 достигла величины C_1. Защитное действие слоя, содержащего k элементарных слоев, уже отвечает некоторому малому времени (с момента начала опыта до перемещения объема воздуха b_2 до конца элементарного слоя k) и т. д. Защитное действие последующих слоев будет возрастать все в большей степени, так как все предшествующие слои участвуют в сорбции газа. Поэтому скорость продвижения фронта газа (u) является наибольшей для начальных участков слоя *; для дальнейших участков она быстро падает, стремясь в конце первой стадии процесса к постоянной величине u_o, равной скорости поступательного перемещения кривой использования сорбента во второй стадии процесса.

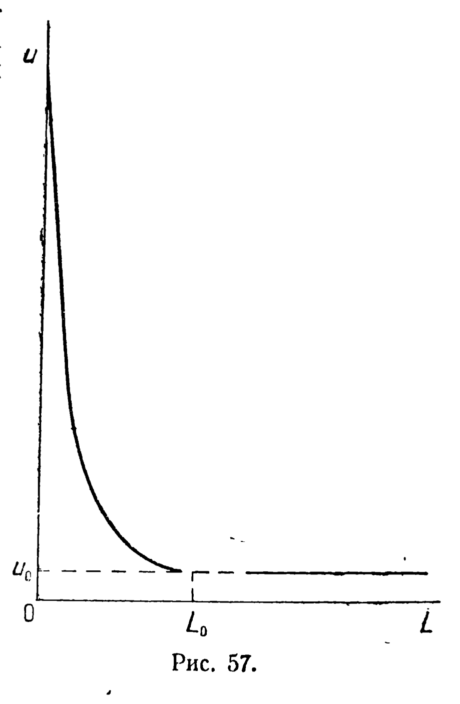


Рис. 57.

На рис. 57 изображена схематически зависимость между скоростью продвижения фронта газа u и длиной слоя сорбента. Так как по условию второй стадии процесса отвечает постоянная скорость поступательного перемещения кривой использования сорбента и следовательно постоянная скорость фронта газа, то на длине слоя сорбента $L_o = OL_o$ укладывается в пространстве первая стадия процесса, которая завершается в момент статического насыщения $\left(\frac{x}{a} = 1\right)$ первого элементарного слоя сорбента.

* Предельная максимальная величина u очевидно отвечает линейной скорости смеси воздуха и газа в слое сорбента.

Согласно определению понятия работающего слоя длина L_o представляет собой длину работающего слоя.

По графику скорости (рис. 57) постоянство скорости продвижения фронта газа для второй стадии процесса приводит к линейной зависимости времени защитного действия слоя сорбента θ от длины слоя L* для $L > L_o$ (условие второй стадии процесса).

На рис. 58 изображена кривая, полученная на опыте**. Как показывает опыт (рис. 58), время защитного действия θ первых участков сорбента весьма мало; по мере увеличения длины слоя, время защитного действия θ возрастает все в большей и большей степени и наконец, начиная с конца слоя длиной L_o, зависимость θ и L становится линейной и графически выражается прямой линией.

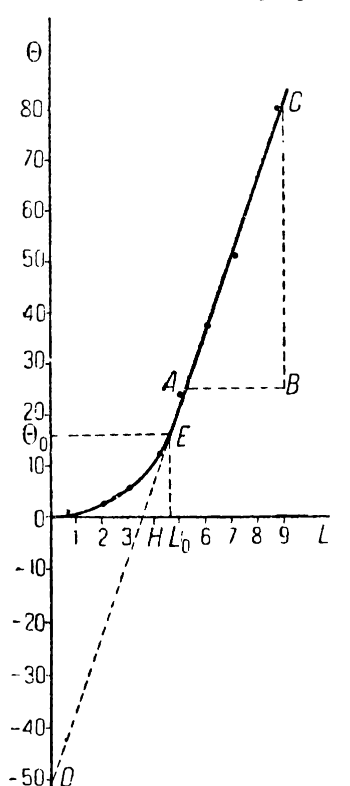


Рис. 58.

Работа слоя сорбента на протяжении второй стадии процесса ($L > L_o$) вполне характеризуется коэфициентом защитного действия k, введенным Шиловым, Лепинь и Вознесенским[322] и определяемым как время защитного действия, выраженное в минутах, слоя сорбента длиной в 1 *см*. Очевидно, что коэфициент защитного действия представляет собой обратную величину постоянной скорости продвижения фронта газа u_o (для $L > L_o$).

$$k \text{ мин/см} = \frac{1}{u_o \text{ см/мин}}. \qquad 273$$

В несколько более общем смысле коэфициент защитного действия может быть определен как первая производная от времени защитного действия θ по длине слоя L.

$$k = \frac{d\theta}{dL}. \qquad 274$$

Для второй стадии процесса θ линейно зависит от L и $k = \text{const}$. Для первой стадии процесса k является переменной величиной, всегда равной обратной величине скорости фронта газа. Изменение последней с длиной слоя схематически изображено на рис. 57. Поэтому k как обратная величина u весьма мал для начальных участков слоя, для дальнейших участков k возрастает все в большей степени, стремясь к постоянной величине в конце первой стадии процесса (для L близких к L_o).

Обозначив через θ_o время защитного действия слоя L_o, на протяжении которого укладывается во времени первая стадия процесса, мы легко выразим время защитного действия слоя L, имеющего длину большую, нежели L_o, так как каждый сантиметр длины слоя ($L - L_o$) имеет защитное действие, численно равное, согласно определению, величине k.

$$\theta = \theta_o + k(L - L_o) \text{ для } L > L_o, \qquad 275$$

* В графике пути (время θ — путь L), как известно, линейная зависимость пути от времени характерна для равномерного движения, в нашем случае фронта газа.

** По опытам Паршина и Пупырева[328].

или

$$\theta = kL - (kL_o - \theta_o), \quad 275а$$

обозначив

$$kL_o - \theta_o = \tau, \quad 276$$

получим:

$$\theta = kL - \tau \text{ для } L > L_o. \quad 277$$

Величина τ, выражаемая в единицах времени, представляет собой эффект, вносимый малым защитным действием начальных участков слоя сорбента, и называется потерей времени защитного действия*. На рис. 58

$$\tau = OD.$$

Выражение (277) представляет основной вывод работы Шилова, Лепинь и Вознесенского[322)] и является математическим выражением зависимости θ, от L при постоянных прочих условиях (концентрации газа, скорости тока смеси воздуха и газа, сечения слоя и диаметра зерен сорбента). Наша дальнейшая задача будет заключаться в исследовании зависимости коэфициента защитного действия и потери времени защитного действия от перечисленных выше факторов, определяющих процесс сорбции газа или пара из тока воздуха.

72. Вычисление коэфициента защитного действия. Обозначим через:

C_o *мМ/л* концентрацию газа или пара в воздухе в миллимолях на литр.

V *л/мин.* — скорость смеси воздуха и газа (пара) в литрах в минуту.

v *л/мин. см*^{2} — скорость на единицу сечения слоя, выраженную в литрах в минуту на *см*^{2}.

S *см*^{2} — постоянное по всей длине сечение слоя сорбента в *см*^{2}.

L *см* — длину слоя сорбента в *см*.

a *мМ/см*^{3} — равновесную статическую активность 1 *см*^{3} слоя зерен сорбента в миллимолях на *см*^{3} слоя для концентрации газа или пара C_o *мМ/л* температуры опыта.

Пусть на рис. 59 $ABCD$ — кривая использования сорбента; точке D кривой соответствует минимальная концентрация газа или пара C_1, обнаруживаемая аналитически. Время, необходимое для поступательного перемещения кривой вдоль оси L на длину в 1 *см*, будет равно, по определению, коэфициенту защитного действия k. Переместим на чертеже кривую $ABCD$ поступательно вдоль оси L на отрезок $L = 1$ *см*, так что точка D совместится с точкой D' (пунктирная кривая). Единственным результатом этого перемещения, как видно из чертежа, явится насыщение объема слоя сорбента толщиной $OO' = DD' = 1$ *см*. Для насыщения этого слоя, имеющего объем S *см*^{3}, по-

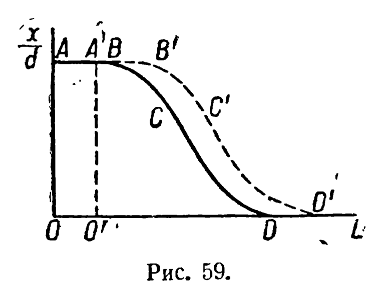


Рис. 59.

* Если бы начальные слои сорбента имели ту же величину коэфициента защитного действия k, которая характерна для второй стадии процесса, то время защитного действия θ_1 слоя L было бы равно: $\theta_1 = k \cdot L$. В действительности $\theta = kL - \tau$, поэтому $\theta_1 - \theta = \tau$ называется потерей времени защитного действия.

требуется $a \cdot S$ *мМ* газа или пара. В течение одной минуты ток воздуха приносит $V \cdot C_0$ *мМ* газа. Следовательно для насыщения рассматриваемого слоя в 1 *см* длиной потребуется время, выраженное в минутах:

$$\kappa = \frac{aS}{VC_o}, \tag{278}$$

или

$$\kappa = \frac{a}{vC_o}, \tag{278a}$$

так как $v = \frac{V}{S}$. Это и есть выражение для коэфициента защитного действия. Таким образом коэфициент защитного действия прямо пропорционален статической активности сорбента и обратно пропорционален концентрации газа и скорости тока воздуха на единицу сечения слоя.

73. Вычисление потери времени защитного действия. Для вычисления потери времени защитного действия необходимо иметь представление о природе сорбционного процесса, для того чтобы составить уравнение для скорости сорбции. Для случая капиллярной конденсации эта задача была разрешена Мекленбургом и Кубелька [318]. Приводимые ниже вычисления τ, строго говоря, справедливы только для процесса капиллярной конденсации.

Согласно (276)

$$\tau = kL_o - \theta_o,$$

и следовательно для вычисления τ необходимо вывести зависимость длины работающего слоя L_o и времени образования работающего слоя (времени первой стадии процесса) θ_o от факторов, определяющих процесс сорбции пара из тока воздуха.

1 Вычисление L_o. Согласно (271) скорость капиллярной конденсации пара в порах сорбента выражается:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{DF}{\delta}(C - C'), \tag{279}$$

где для рассматриваемого случая F обозначает суммарную внешнюю поверхность зерен сорбента, заключающихся в 1 *см*^{3} его слоя, и δ — толщину газового адхерированного слоя на поверхности зерен сорбента.

По (272)

$$\delta = \frac{\delta_o}{U^n}. \tag{280}$$

Как и ранее, через C обозначена концентрация газа, C' — концентрация насыщенного пара в капиллярах сорбента и U — линейная скорость смеси воздуха и пара в слое сорбента. Последняя зависит от доли площади в сечении слоя $\varkappa$, соответствующей промежуткам между зернами сорбента.

$$U = \frac{dL}{dt} = \frac{V}{\varkappa S}. \tag{281}$$

Преобразуем (279):

$$-\frac{dC}{dL}\cdot\frac{dL}{dt}=\frac{DF}{\delta}(C-C');$$

заменяя $\frac{dL}{dt}$ через U, получаем:

$$-\frac{dC}{dL}=\frac{DF}{\delta\cdot U}(C-C').$$

По мере увеличения концентрации пара в слое сорбента, участвующем в процессе капиллярной конденсации пара, происходит постепенное заполнение капилляров сорбента жидкостью, начиная с пор, обладающих наименьшим радиусом. Следовательно в диференциальное уравнение (282) входит переменная величина C', зависящая от степени насыщения $\frac{x}{a}$ слоя сорбента. Допуская в первом приближении, что все капилляры сорбента имеют одинаковый радиус (математический сорбент) мы будем иметь $C'=\text{const}$. В этом случае уравнение (282) легко интегрируемо.

Разделяем переменные:

$$-\frac{dC}{C-C'}=\frac{DF}{\delta\cdot U}dL.$$

Для вычисления длины работающего слоя будем вести интегрирование в пределах концентрации от C_0 до C_1, которые соответствуют границам работающего слоя:

$$-\int_{C_0}^{C_1}\frac{dC}{C-C'}=\frac{DF}{\delta\cdot U}\int_0^{L_0}dL,$$

или

$$\left|-\ln(C-C')\right|_{C_0}^{C_1}=\frac{DF}{\delta\cdot U}\left|L\right|_0^{L_0};$$

после подстановки пределов получаем:

$$L_0=\frac{\delta\cdot U}{DF}\ln\frac{C_0-C'}{C_1-C'}. \qquad 283$$

2. *Вычисление* θ_0. Вообразим в начале слоя сорбента элементарный слой толщиной dL, имеющий объем $S\cdot dL$. В этот слой поступает воздух с начальной концентрацией пара C_0. Пусть концентрация C_0 уменьшается на величину $-dC_0$ при прохождении каждого литра смеси воздуха и пара через слой dL. За время θ_0, как мы установили выше, происходит насыщение элементарного слоя SdL, для чего потребуется $a\cdot S\cdot dL$ *мМ* пара; с другой стороны, за время θ_0 через слой dL пройдет $V\cdot t$ литров смеси воздуха и пара, из которых рассматриваемый элементарный слой сорбирует $-dC_0V\cdot\theta$ *мМ* пара. Очевидно, что:

$$-V\theta_0dC_0=aSdL,$$

или

$$-\frac{dC_0}{dL}=\frac{aS}{V\theta_0}. \qquad 284$$

Заменив в уравнении (282) C на C_0, получим левую часть уравнений (284):

$$-\frac{dC_0}{dL}=\frac{DF}{\delta\cdot U}(C_0-C').$$

Исключая $-\frac{dC_0}{dL}$ из полученного уравнения и уравнения (284), имеем:

$$\theta_0=\frac{a\cdot S\delta\cdot U}{VDF}\cdot\frac{1}{C_0-C'}. \qquad 285$$

3. Подставляем вычисленные значения L_0 и θ_0 в уравнение (276), принимая во внимание соотношения (280), (281) и (278):

$$\tau=\frac{a\cdot S\delta\cdot U}{VDFC_0}\left[\ln\frac{C_0-C'}{C_1-C'}-\frac{C_0}{C_0-C'}\right].$$

Пользуясь (280) и (281), находим:

$$\tau=\frac{a\delta_0}{DFC_0\varkappa}\left(\frac{\varkappa S}{V}\right)^n\left[\ln\frac{C_0-C'}{C_1-C'}-\frac{C_0}{C_0-C'}\right]. \qquad 286$$

Обычно $C_0 \gg C'$; пренебрегая величиной C' по сравнению с C_0, находим:

$$\tau=\frac{a\delta_0}{DFC_0\varkappa}\left(\frac{\varkappa S}{V}\right)^n\left[\ln\frac{C_0}{C_1-C'}-1\right]. \qquad 286а$$

Итак мы получили следующие выражения для функций, определяющих динамику сорбции пара из тока воздуха:

$$\theta=kL-\tau \text{ для } L>L_0, \qquad 277$$

$$k=\frac{a}{vC_0},$$

$$\tau=\frac{\delta_0}{D}\cdot\frac{a}{F\varkappa C_0}\left(\frac{\varkappa}{v}\right)^n\left[\ln\frac{C_0}{C_1-C'}-1\right], \qquad 286б$$

где в выражение (286а) введена скорость воздуха на единицу сечения слоя.

В формулы (277), (278а) и (286б) входят величины, характеризующие:

1. Природу сорбента и пара: a, D, δ_0, n, C' и C_1.

2. Форму слоя сорбента, размеры его зерен и условия опыта: S, L, F, $\varkappa$, C_0 и v.

Согласно (278а) коэфициент защитного действия вполне определяется статической активностью a единицы объема слоя сорбента и следовательно является статическим фактором в выражении для времени защитного действия (277). Напротив, потеря времени защитного действия τ является кинетическим фактором, так как выражается через величины, характеризующие кинетику сорбционного процесса — D, δ_0 и n. Чем более скорость сорбционного процесса при прочих постоянных условиях, т. е. чем менее толщина адхерированного слоя пара и более скорость его диффузии (D), тем менее потеря времени защитного действия.

Мы обсудим в § 77 применение выведенных уравнений для расчета динамической работы слоя сорбента; результаты экспериментальной проверки этих уравнений будут изложены в § 89.

74. Степень использования статической емкости слоя сорбента в процессе динамической работы слоя. Вообразим слой сорбента сечением S и длиной L. Если a — равновесная статическая активность единицы объема слоя, отвечающая концентрации газа или пара C_0 и температуре опыта, то максимальное количество пара, сорбируемое слоем при состоянии равновесия (статическая емкость слоя), выразится:

$$a \cdot S \cdot L.$$

В процессе динамического опыта слой считается отработавшим по истечении его времени защитного действия θ. Обозначив через C_0 концентрацию газа или пара и V — скорость тока воздуха, мы легко найдем количество пара, задержанное слоем при динамическом опыте:

$$C_0 V \theta.$$

Отношение:

$$\eta = \frac{C_0 V \theta}{aSL} = \frac{\theta}{kL} \qquad 287$$

(согласно 278) показывает степень использования статической емкости слоя сорбента в процессе динамического опыта. Часто η называется сокращенно степенью использования сорбента.

Выражение (287) сохраняет свой смысл и до момента проскока для слоя L когда в динамическом смысле отработал только слой L_1, составляющий некоторую, долю слоя L. Если $L_0 > L_1 > L$, то по (277)

$$\theta_1 = kL_1 - \tau,$$

и

$$\eta = \frac{kL_1 - \tau}{kL}. \qquad 288$$

Это значение η характеризует степень использования сорбента в различных этапах процесса динамической работы слоя длиной $L > L_0$.

75. „Мертвый слой" сорбента и интерпретация Мекленбурга процесса сорбции газа или пара из тока воздуха. Мекленбург и Кубелька [318] распространяют линейную зависимость времени защитного действия слоя сорбента от его длины вплоть до пересечения прямой с осью L. Схематически эта зависимость изображена на рис. 60. Согласно чертежу слой сорбента длиной h, равной или меньшей OH $L \leqslant h$, имеет время защитного действия, равное нулю.

Мекленбург и Кубелька называют слой h мертвым слоем сорбента. Очевидно, что:

$$\theta = k(L - h)^*, \qquad 289$$

* Для большей наглядности мы применяем коэфициент защитного действия в уравнении (289) взамен константы емкости сорбента (Kapazitätskonstante) q, связанной с объемом W слоя сорбента:

$$\theta = q(W - Sh).$$

В последней работе Мекленбург также пользуется коэфициентом защитного действия (см. [330]).

где k — коэфициент защитного действия (Шилов), так как по представлению авторов слой $L-h$ работает до полного статического насыщения. Согласно (287) и (289)

$$\eta = \frac{L-h}{L}. \qquad 290$$

С другой стороны, степень использования сорбента возможно выразить, рассматривая распределение сорбированного газа или пара в слое в момент проскока (рис. 61).

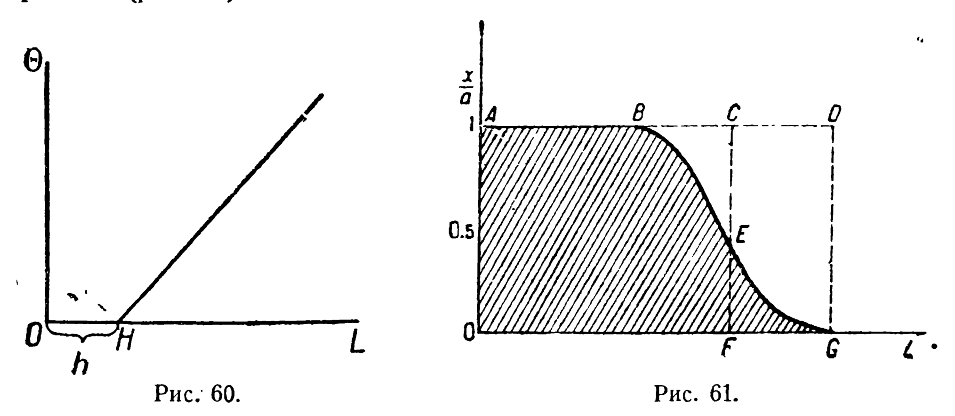


Рис. 60. Рис. 61.

Если $ABEG$ — кривая использования сорбента в момент проскока для слоя $L=OG$, то заштрихованная площадь $OABEG$ прямо пропорциональна количеству газа или пара, сорбированного слоем до момента проскока, а площадь прямоугольника $OADG$ — максимальной величине сорбции, отвечающей статической емкости слоя $(a \cdot S \cdot L)$. Поэтому:

$$\eta = \frac{\text{пл. } OABEG}{\text{пл. } OADG}. \qquad 291$$

Проведем линию CF так, чтобы отсекаемые ею площадки BCE и FEG были равны $BCE = FEG$. Тогда взамен (291) мы можем написать:

$$\eta = \frac{\text{пл. } OABEG}{\text{пл. } OADG} = \frac{\text{пл. } OACF}{\text{пл. } OADG} = \frac{OF}{OG} = \frac{L-FG}{L}, \qquad 291\text{a}$$

так как длина слоя $L=OG$. Сравнивая (290) и (291а), находим $h=FG$. Таким образом функция „мертвый слой" h представляла бы собой неиспользованную длину слоя сорбента, если бы все сорбированное слоем до момента проскока количество пара насытило статически некоторый участок слоя сорбента, отсчитываемый от начала слоя. В действительности мертвый слой h представляет собой только математическую функцию и характеризует в некоторой условной мере (длине слоя) неиспользованную статическую емкость слоя $(1-\eta)$ в процессе его динамической работы *.

* См. также § 89, раздел 1.

При условии ограничения $L > L_0$ уравнение (289) становится эквивалентным уравнению (277). Сравнивая уравнения:

$$\theta = kL - \tau \text{ для } L > L_0 \qquad 277$$

и

$$\theta = k(L - h) \text{ для } L > L_0, \qquad 289$$

находим:

$$h = \frac{\tau}{k}. \qquad 292$$

Пользуясь выражениями (278) для k и (286б) для τ, легко вычисляем:

$$h = \frac{\delta_0}{DF}\left(\frac{\varkappa S}{V}\right)^{n-1}\left[\ln\frac{C_0}{C_1 - C'} - 1\right]. \qquad 293$$

76. Выражение динамической активности слоя сорбента. При определенных условиях опыта наиболее рационально выражать динамическую активность слоя сорбента временем защитного действия слоя. Однако на практике не удается осуществить совершенное постоянство концентрации и скорости тока смеси воздуха и пара. При небольших изменениях концентрации и скорости тока изменяется время защитного действия, главным образом за счет соответствующего изменения коэфициента защитного действия. Согласно формулам (289) и (293) функция h в меньшей степени изменяет свою величину, чем k при переходе к новым значениям C_0 и V. Так как по (278) коэфициент защитного действия обратно пропорционален концентрации и скорости, то при изменении последних произведение $C_0 \cdot V \cdot k$ останется постоянным и следовательно, согласно сделанным предположениям, при небольших изменениях C_0 и V произведение $C_0 \cdot V \cdot \theta$ практически останется неизменным. Эта величина:

$$m = C_0 V \theta \qquad 294$$

как раз представляет собой количество газа или пара, задержанное слоем сорбента до момента проскока. Согласно уравнениям (289) и (293) [или (277) и (286а)] получаем:

$$\theta = \frac{aS}{VC_0}\left[L - \frac{\delta_0}{DF}\left(\frac{\varkappa S}{V}\right)^{n-1}\left\{\ln\frac{C_0}{C_1 - C'} - 1\right\}\right], \qquad 295$$

$$m = C_0 \cdot V \cdot \theta = a \cdot S\left[L - \frac{\delta_0}{DF}\left(\frac{\varkappa S}{V}\right)^{n-1}\left\{\ln\frac{C_0}{C_1 - C'} - 1\right\}\right]. \qquad 296$$

Таким образом величина m для данной системы сорбент-газ или пар зависит от длины, сечения слоя сорбента и размера его зерен, концентрации газа и скорости тока воздуха. При определенных условиях опыта, т. е. стандартных значениях L, зернения сорбента, C_0 и V отношение

$$A_L = \frac{m}{S} = \frac{C_0 V \theta}{S} = C_0 v \theta \ \frac{\text{мМ}}{\text{см}^2} \qquad 297$$

является рациональной мерой динамической активности слоя сорбента длиной L. Отнесение количества сорбированного газа к единице сечения слоя

необходимо для единообразного выражения результатов опытов со слоями сорбента различного сечения.

Мы будем обозначать выраженную указанным способом динамическую активность буквой A_L с индексом, указывающим длину слоя, для стандартных прочих условий опыта (зернение сорбента, концентрация газа и скорость смеси воздуха и пара на единицу сечения слоя) и выражать в миллимолях на 1 $см^2$ слоя.

Если количество сорбированного слоем газа или пара выражено в *мг*, то

$$A_L = \frac{m\ мг}{S \cdot M} \ \frac{мМ}{см^2}, \tag{298}$$

где M — молекулярный вес пара. В формуле (297) концентрация C_0 должна быть выражена в *мМ/л*. В том случае, когда C_0 измерена в *мг* в литре:

$$A_L = \frac{C_0\ мг/л \cdot v\ л/мин.\ см^2 \cdot \theta\ мин.}{S\ см^2 \cdot M} \ \frac{мМ}{см^2}. \tag{298a}$$

Динамическая активность слоя сорбента A_L является линейной функцией длины слоя. Составляя по (296) выражение для A_L, получим:

$$A_L = aL - B, \tag{299}$$

где a — статическая активность единицы объема слоя, и

$$B = \frac{a\delta_0}{DF}\left(\frac{\varkappa S}{V}\right)^{n-1}\left[\ln\frac{C_0}{C_1 - C'} - 1\right] = a \cdot h. \tag{300}$$

Если измерены динамические активности A_{L_1} и A_{L_2} двух слоев сорбента различной длины, большей, чем длины работающего слоя (условия измерения стандартны), то легко вычислить по данным значениям A_{L_1} и A_{L_2} — коэфициент защитного действия и потерю времени защитного действия, отвечающие условиям опыта. Согласно (277) и (297) составляем выражения для A_{L_1} и A_{L_2}:

$$A_{L_1} = C_0 v(kL_1 - \tau), \tag{301}$$

$$A_{L_2} = C_0 v(kL_2 - \tau), \tag{301a}$$

откуда:

$$k = \frac{A_{L_2} - A_{L_1}}{C_0 v(L_2 - L_1)} \tag{302}$$

и

$$\tau = \frac{1}{2}\left[k(L_1 + L_2) - \frac{A_{L_1} + A_{L_2}}{C_0 v}\right]. \tag{303}$$

77. Аналитический метод расчета динамической работы слоя сорбента. Для целей практического применения выведенные формулы (277), (278а) и (286б) нуждаются в некоторых преобразованиях:

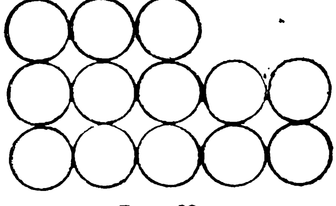


Рис. 62.

1. *Зависимость F и $\varkappa$ от диаметра зерен сорбента d.* Весьма просто найти связь F и $\varkappa$ с диаметром d шарообразных зерен сорбента. Вообразим однородные шарики одинакового диаметра d, уложенные в большой сосуд кубической формы так, как это показано на рис. 62. Обозначим

буквой N число шариков, разместившихся на ребре куба длиной l; $l = N \cdot d$. Объем куба будет равен l^3, число шариков в кубе будет равно N^3, и их суммарный объем $W = N^3 \cdot \frac{1}{6} \pi d^3$. Отношение объема, а следовательно веса однородных шариков, к объему заключающего их сосуда не зависит от диаметра шариков d:

$$\frac{W}{l^3} = \frac{N^3 \frac{1}{6} \pi d^3}{N^3 d^3} = \frac{\pi}{6} = 0{,}524.$$

Совершенно аналогичный вывод получается из рассмотрения более компактной укладки шариков в большом сосуде (рис. 63). Согласно чертежу $AB = d$, $CB = 2d$, $AC = \sqrt{CB^2 - AB^2} = \sqrt{4d^2 - d^2} = \sqrt{3} \cdot d$.

В объеме параллелепипеда $d \cdot d\sqrt{3} \cdot d = \sqrt{3} d^3$ шарики занимают объем, равный объему двух шариков (1 целый шар + 8 долей шара по $^1/_8$ объема). Искомое отношение равно:

$$\frac{\frac{2}{6} \pi d^3}{\sqrt{3} d^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{3}} = 0{,}605. \qquad 304$$

Если все шарики однородны, т. е. одинакового веса, то вес шариков в объеме достаточно большого сосуда (например 1 *л*) не зависит от диаметра последних.

Зерна сорбентов, применяемых на практике, имеют форму, весьма отличающуюся от шарообразной; их средний диаметр d определяется диаметром сит при рассеве зерен на фракции различных размеров. Но однако на опыте, в широких границах размеров зерен, найдена независимость веса 1 *л* зерен (литража) от их диаметра (уголь, силикагель). Кроме того объем свободного пространства между зернами сорбентов, найденный экспериментально, близок к вычисляемому по схеме компактной укладки (рис. 63) $(1 - 0{,}605) \cdot 100 = 41\%$. Эти опытные факты дают право распространять результаты теоретических вычислений, полученных для шарообразных зерен, на зерна сорбентов, применяемых на практике, для которых подтверждается независимость веса литра зерен от их диаметра.

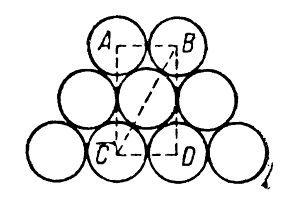


Рис. 63.

Вычислим долю площади сечения слоя сорбента $\varkappa$, соответствующую промежуткам между шарообразными зернами, воспользовавшись схемой компактной укладки (рис. 63). Согласно рисунку следует без пояснений:

$$\varkappa = \frac{2 \frac{\pi d^2}{4}}{AB \cdot AC} = \frac{\frac{\pi d^2}{2}}{d\sqrt{3} \cdot d} = \frac{\pi}{2\sqrt{3}}, \qquad 305$$

т. е. $\varkappa$ так же, как и вес литра зерен, не зависит от их диаметра.

Полученные соотношения дают возможность выразить зависимость внешней поверхности шарообразных зерен, заключающихся в единице объема

слоя сорбента F, от диаметра зерен d. Положим, что в единице объема содержится N шарообразных зерен диаметра d. Объем этих N зерен равен $N\cdot\frac{1}{6}\pi d^3$, а внешняя поверхность $F=N\pi d^2$. Уменьшим диаметр зерен в n раз ($d=nd_1$): по доказанному эти более мелкие зерна будут занимать тот же объем в слое. Объем каждого зерна выразится как $\frac{1}{6}\pi d_1^3$, а число их в единице объема:

$$N_1=\frac{N\cdot\frac{1}{6}\pi d^3}{\frac{1}{6}\pi d_1^3}=N\frac{\frac{1}{6}\pi n^3 d_1^3}{\frac{1}{6}\pi d_1^3}=n^3 N.$$

Внешняя поверхность N_1 зерен диаметра d_1, заключающихся в единице объема, будет равна:

$$F_1=N_1\pi d_1^2=n^3 N\cdot\pi\frac{d^2}{n^2}=nN\pi d^2,$$

$$\frac{F_1}{F}=\frac{nN\pi d^2}{N\pi d^2}=n=\frac{d}{d_1}$$

или

$$F_1 d_1=F_2 d_2=\text{const}, \qquad 306$$

т. е. внешняя поверхность шарообразных зерен F обратно пропорциональна их диаметру. Это соотношение (306) было применено Мекленбургом и Кубелька [318] для зерен активного угля; результаты вычислений, основанные на формуле (306), удовлетворительно подтвердились на опыте.

2. *Вычисление зависимости статической активности сорбента от концентрации газа из опытных данных.* Экспериментальное исследование сорбции пара из тока воздуха дает значения k и τ для различных концентраций и постоянных зернений сорбента (d) и скорости тока смеси воздуха и пара (v). Метод вычисления k и τ из опытных данных будет рассмотрен ниже (в § 87). Зная значения k для различных концентраций пара C_0, легко вычислить изотерму статической активности сорбента. Согласно (278а)

$$a=kvC_0. \qquad 307$$

Получив значения a, соответствующие различным концентрациям, подбирают уравнение изотермы, удовлетворяющее полученным данным. Часто пользуются уравнением Фрейндлиха (227а)

$$a=\beta C_0^{\mu}, \qquad 308$$

определяя графическим путем константы β и μ (стр. 123). Если уравнение (308) удовлетворяет опытным данным, то по (278а) и (308)

$$k=\frac{\beta C_0^{\mu}}{vC_0}=\frac{\beta C_0^{\mu-1}}{v}. \qquad 309$$

3. *Определение константы n из опытных данных.* Константа n эмпирической формулы (272), входящая в выражение (286б) для τ, может быть

определена только из опыта, как и остальные константы уравнения (286б). Эта константа n определяет зависимость потери времени защитного действия от скорости тока воздуха на единицу сечения слоя сорбента v. Определив на опыте значения $\tau_1, \tau_2, \ldots$ для различных скоростей $v_1, v_2, \ldots$ при прочих постоянных условиях (метод вычисления τ и экспериментальных данных излагается ниже в § 87), мы будем иметь согласно (286б):

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^n \qquad 310$$

или после логарифмирования:

$$n = \frac{\lg \frac{\tau_1}{\tau_2}}{\lg \frac{v_2}{v_1}}. \qquad 311$$

4. *Приведение формул к виду, удобному для практического применения.* Согласно (286б) мы имеем выражение для τ.

$$\tau = \frac{\delta_0}{D} \cdot \frac{a}{F\varkappa C_0}\left(\frac{\varkappa}{v}\right)^n \left[\ln \frac{C_0}{C_1 - C'} - 1\right]. \qquad 286б$$

В это уравнение входит ряд констант (δ_0, D, $\varkappa$, n, C', C_1), характеризующих каждую систему пар-сорбент. Для применения уравнения (286б) нет необходимости определять отдельные значения этих констант. Выделяем константы от переменных величин, вынося их в выражения постоянных коэфициентов. Пользуясь соотношением (306) в виде

$$\frac{1}{F} = E \cdot d, \qquad 312$$

где E — константа, и попутно переходя от натуральных логарифмов к десятичным, получаем:

$$\tau = \frac{2{,}303 \cdot \delta_0 E \varkappa^{n-1}}{D} \cdot \frac{ad}{v\, C_0}\left[\lg C_0 - \lg(C_1 - C') - \frac{1}{2{,}303}\right] \qquad 313$$

Обозначим:

$$\frac{2{,}303\delta_0 E\varkappa^{n-1}}{D} = b_0, \qquad 314$$

$$\lg(C_1 - C') + 0{,}434 = b^{*}, \qquad 315$$

где константы b_0 и b характеризуют рассматриваемую систему пар-сорбент. Получаем, пользуясь (278а):

$$\tau = b_0 \frac{ad}{v \cdot C_0}\, [\lg C_0 - b] = b_0 \cdot k \frac{d}{v^{n-1}}\, [\lg C_0 - b]. \qquad 316$$

---

* $\frac{1}{2{,}303} = 0{,}434$.

Постоянные b_0 и b легко определяются графически, если известны из опыта величины τ для различных концентраций C_0. Из (316) имеем:

$$\frac{\tau \cdot v^{n-1}}{k \cdot d} = b_0 \lg C_0 - b_0 b, \qquad 317$$

т. е. выражение, стоящее в левой части уравнения (317), является линейной функцией логарифма концентрации.

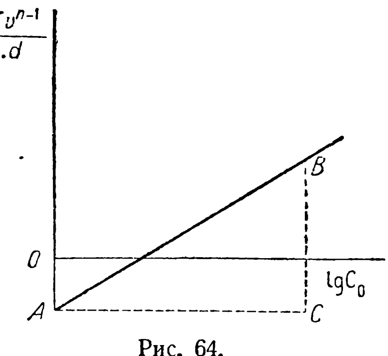


Рис. 64.

Согласно графику на рис. 64 находим:

$$b_0 = \frac{BC}{AC}, \qquad 318$$

$$b_0 b = AO; \; b = \frac{AO}{b_0}, \qquad 319$$

причем числовые величины отрезков AC и BC берутся в масштабах соответствующих осей.

Для вычисления длины работающего слоя достаточно знания констант b_0 и b. На основании формул (283) и (281) (пренебрегая величиной C' по сравнению с C_0) мы имеем:

$$L_0 = \frac{\delta_0}{DF}\left(\frac{\chi S}{V}\right)^{n-1} \ln \frac{C_0}{C_1 - C'}; \qquad 320$$

преобразовывая аналогично (310) находим:

$$L_0 = \frac{2{,}303\delta_0 E \chi^{n-1}}{D} \cdot \frac{d}{v^{n-1}} \left[\lg C_0 - \lg(C_1 - C')\right], \qquad 321$$

или пользуясь значениями констант (314) и (315), имеем:

$$L_0 = b_0 \frac{d}{v^{n-1}} \left[\lg C_0 - b + 0{,}434\right], \qquad 322$$

т. е. L_0 легко вычисляется, если известны константы b_0 и b выражения для τ.

5. *Формулы для аналитического расчета динамической работы слоя сорбента.* В результате преобразований мы имеем:

$$\theta = kL - \tau \text{ для } L > L_0, \qquad 277$$

$$k = \frac{\beta C_0^{\mu-1}}{v}, \qquad 309$$

$$\tau = b_0 k \frac{d}{v^{n-1}} \left[\lg C_0 - b\right], \qquad 316$$

$$L_0 = b_0 \frac{d}{v^{n-1}} \left[\lg C_0 - b + 0{,}434\right]. \qquad 322$$

Приведенные уравнения содержат 5 констант: β, μ, n, b_0, b, которые вполне характеризуют данную систему пар-сорбент в интервале изменения параметров C_0, v и d, примененном для вычисления констант уравнений. Согласно заданным значениям параметров вычисляются k, τ и L_0, которые определяют время защитного действия для слоев сорбента $L > L_0$. Пример расчета приведен в § 91.

78. Графико-аналитический метод расчета динамической работы слоя сорбента. При вычислении потери времени защитного действия мы сделали допущение об одинаковом радиусе капилляров (пор) сорбента, которое облегчило интегрирование диференциального уравнения (282). В действительности сорбенты содержат поры различных радиусов и по мере увеличения степени насыщения сорбента $\frac{x}{a}$ концентрация насыщенного пара C', входящая в уравнение (282), возрастает, так как заполняются жидкостью капилляры все больших радиусов. Это изменение величины C' является функцией $\frac{x}{a}$ и определяется уравнением объемной характеристики пор (186а). Поэтому в общем случае не может быть сделано предположение о постоянстве C'; оно является допустимым лишь для частного случая сорбентов, характеризующихся значительным преобладанием пор, величины радиусов которых заключаются в узком пределе *.

Так как обычно уравнение объемной характеристики пор неизвестно, то уравнение (282) не может быть проинтегрировано в общем случае. Однако результат этого интегрирования возможно выразить для каждого сорбента в неявном виде как некоторую функцию величин C_0 и C_1, причем вид этой функции зависит от уравнения объемной характеристики пор. Поступая таким путем, мы получим взамен (316) и (322) следующие выражения для τ и L_0 (приводим также выражение для k):

$$k = \frac{a}{vC_0}, \qquad 278а$$

$$\tau = b_0 \frac{ad}{v^n} \cdot f(C_0, C_1), \qquad 323$$

$$L_0 = b_0 \frac{d}{v^{n-1}} \cdot \varphi(C_0, C_1). \qquad 324$$

Значение постоянной n находится из опыта согласно (311). Определяя на опыте зависимость функции a [вычисляемой по k (307)], τ и L_0 от концентрации при неизменных (стандартных) значениях скорости тока смеси воздуха и пара на единицу сечения v' и диаметра зерен d', мы выражаем ее графически (строя три графика: $a - C_0$, $\tau - C_0$ и $L_0 - C_0$).

Если τ' и L'_0 — потеря времени защитного действия и длина работающего слоя, отвечающие стандартным условиям опыта (v', d') и определенной концентрации газа или пара C_0, то значения τ и L_0 для других величин v

* Объемная характеристика пор таких сорбентов имеет резкий максимум диференциального объема пор, отвечающего некоторому радиусу.

и d, отвечающих той же концентрации C_0, из (323) и (324) выразятся (при $C_0 = \text{const.}$ значения функций f и φ постоянны):

$$\tau = \tau' \frac{d}{d'} \left(\frac{v'}{v} \right)^n, \qquad 325$$

$$L_0 = L'_0 \frac{d}{d'} \left(\frac{v'}{v} \right)^{n-1}. \qquad 326$$

Формулы (277), (278а), (325) и (326) совместно с тремя построенными графиками дают возможность осуществить комбинированный графический и аналитический расчет работы слоя сорбента. Обычно задача состоит в вычислении времени защитного действия слоя по заданным величинам L, S, d, C_0 и V. Согласно графикам, построенным для данной системы пар- (газ)-сорбент, мы находим значения τ' и L'_0 для заданной концентрации C_0 и стандартных значений v' и d', а также величину статической активности, отвечающую C_0 (и. температуре опытов, произведенных для построения графиков). По найденным графически величинам a, τ' и L'_0 вычисляются по формулам (278а), (325) и (326) значения k, τ и L_0, отвечающие условиям расчета. Наконец по формуле (277) находится время защитного действия для слоя $L > L_0$ и, если необходимо, динамическая активность слоя A_L при применении формулы (297). Очевидно, что результаты расчета отвечают температуре опытов, служившей для построения графиков.

Пример расчета приведен в § 92.

*79. **Чувствительность индикатора, регистрирующего момент проскока и время защитного действия слоя сорбента.** Определим чувствительность индикатора минимальной величиной концентрации газа или пара, приводящей к положительной аналитической реакции при равновесии газа (пара) с раствором индикатора. В процессе динамического опыта концентрация газа за слоем сорбента нарастает относительно медленно; поэтому возможно считать с достаточным приближением, что раствор индикатора находится в равновесии с газом. При повышении концентрации газа в токе воздуха, выходящем из слоя сорбента, до величины, равной чувствительности индикатора, последний регистрирует проскок. Вычислим нарастание во времени концентрации газа за слоем сорбента после момента проскока, зарегистрированного по наиболее чувствительному индикатору, и определим запоздание в регистрации проскока менее чувствительным индикатором.

Представим себе два индикатора различной чувствительности; пусть C_1 — чувствительность первого и C_2 — второго индикаторов. Будем считать $C_2 > C_1$, т. е. первый индикатор более чувствительным. В процессе работы слоя сорбента концентрация газа падает в пределах работающего слоя (одна из границ которого характеризуется первым индикатором) от величины начальной концентрации C_0 до C_1. Форма кривой распределения газа в слое сорбента весьма напоминает кривую использования сорбента; в условиях стационарной работы слоя (лежащего в пределах второй стадии процесса) кривая распределения газа не меняет своей формы и перемещается поступательно вдоль слоя, так же как и кривая использования сорбента, с постоянной скоростью, равной скорости перемещения фронта газа u $\left(u = \frac{1}{k}\right)$. Очевидно, что описанная связь между этими кривыми не случайна,

а является следствием соответствия, имеющего место между концентрацией газа и величиной сорбции в стационарной второй стадии процесса.

На рис. 65 изображена схематически кривая распределения концентрации газа в слое сорбента в момент проскока, зарегистрированного первым индикатором. Ордината кривой C_1 вышла за пределы слоя, а ордината кривой C_2 лежит на расстоянии y от его конца. В процессе поступательного перемещения кривой со скоростью u кривая продвинется на отрезок y за время $t = \frac{y}{u}$; в результате этого перемещения концентрация газа за слоем возрастет до величины C_2, и второй индикатор зарегистрирует проскок. Время t равно запозданию в регистрации проскока вторым индикатором по сравнению с первым. Вычислим величину t как функцию переменных, определяющих сорбцию пара из тока воздуха и чувствительностей индикаторов в случае капиллярной конденсации пара в порах сорбента. Для этой цели интегрируем уравнение (282), дающее распределение газа в слое сорбента в пределах отрезка y в границах концентраций от C_2 до C_1. В уравнении (282) попутно заменяем u и δ пользуясь формулами (280) и (281):

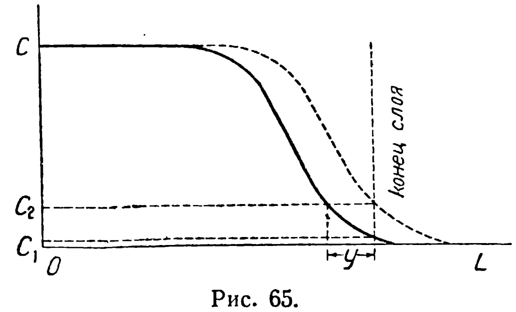


Рис. 65.

$$-\int_{C_2}^{C_1} \frac{dC}{C - C'} = \frac{DFv^{n-1}}{\delta_0 \chi^{n-1}} \int_0^y dL, \qquad 327$$

или

$$y = \frac{\delta_0 v^{1-n}}{DF\chi^{1-n}} \ln \frac{C_2 - C'}{C_1 - C'}. \qquad 327a$$

Так как $y = u \cdot t = \frac{t}{k}$, где k — коэфициент защитного действия, то в связи с (312) и (278а):

$$\frac{tv^n C_0}{ad} = \frac{\delta_0 E}{D\chi^{1-n}} \ln \frac{C_2 - C'}{C_1 - C'}. \qquad 328$$

Для данной пары индикаторов и системы пар-сорбент правая часть уравнения (328) постоянна:

$$\frac{t \cdot v^n C_0}{ad} = B = \text{const}, \qquad 329$$

откуда:

$$t = B \frac{a \cdot d}{C_0 v^n}, \qquad 330$$

т. е. запоздание во времени проскока одного индикатора по сравнению с другим будет тем более, чем более статическая активность сорбента и диаметр его зерен и тем менее, чем выше начальная концентрация газа и скорость тока смеси воздуха и пара на единицу сечения слоя.

Уравнение (328) дает возможность выразить нарастание концентрации газа во времени за слоем сорбента через время t после момента проскока (C_2 обозначаем через переменную C).

Из (328)

$$C - C' = (C_1 - C')e^{\frac{C_0 v^n}{B_1 a d}},$$

где

$$B_1 = \frac{\delta_0 E}{D\chi^{1-n}}.$$

Обозначив через $B_2 = C_1 - C'$, имеем:

$$C = B_2 e^{\frac{C_0 v^n}{B_1 a d} t} + C', \qquad (331)$$

где C — концентрация газа за слоем сорбента спустя время t после момента проскока или $\theta + t$ после начала опыта.

80. Экспериментальная методика исследования динамической активности сорбентов. Проблема динамической работы слоя сорбента является центральной для противогазового дела. Поэтому мы познакомимся детально

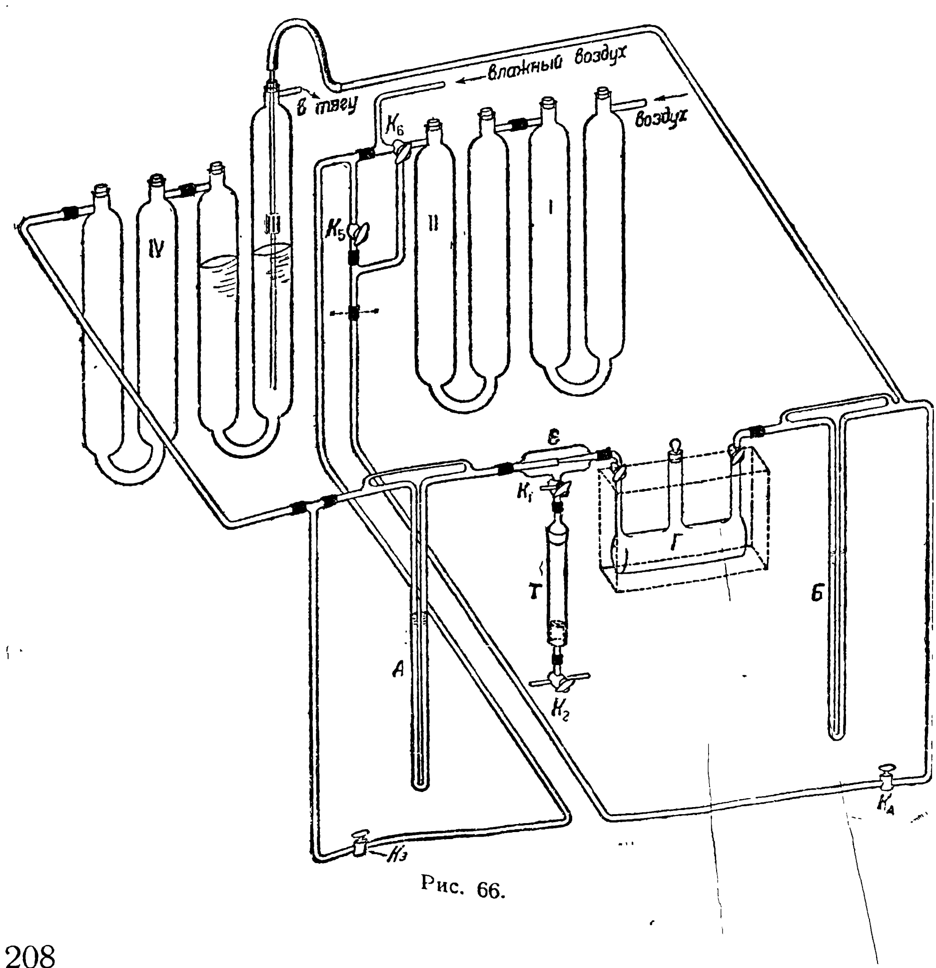


Рис. 66.

с одним из вариантов методики исследования сорбции газа или пара из тока воздуха слоем сорбента. Универсальный прибор, описываемый ниже разработан М. Дубининым, С. Тороповым и К. Чмутовым [332] и весьма удобен для изучения процесса динамического поглощения.

Каждый универсальный метод должен давать возможность осуществлять: во-первых, различные условия динамической работы сорбента, встречающиеся на практике, и, во-вторых, допускать максимально точные и удобные измерения концентрации газа или пара в токе воздуха, разными способами и в различные этапы опыта, как перед, так и за слоем сорбента, а также целый ряд измерений, применяющихся для характеристики динамической работы слоя сорбента. Для практики противогазового дела наиболее важны испыта-

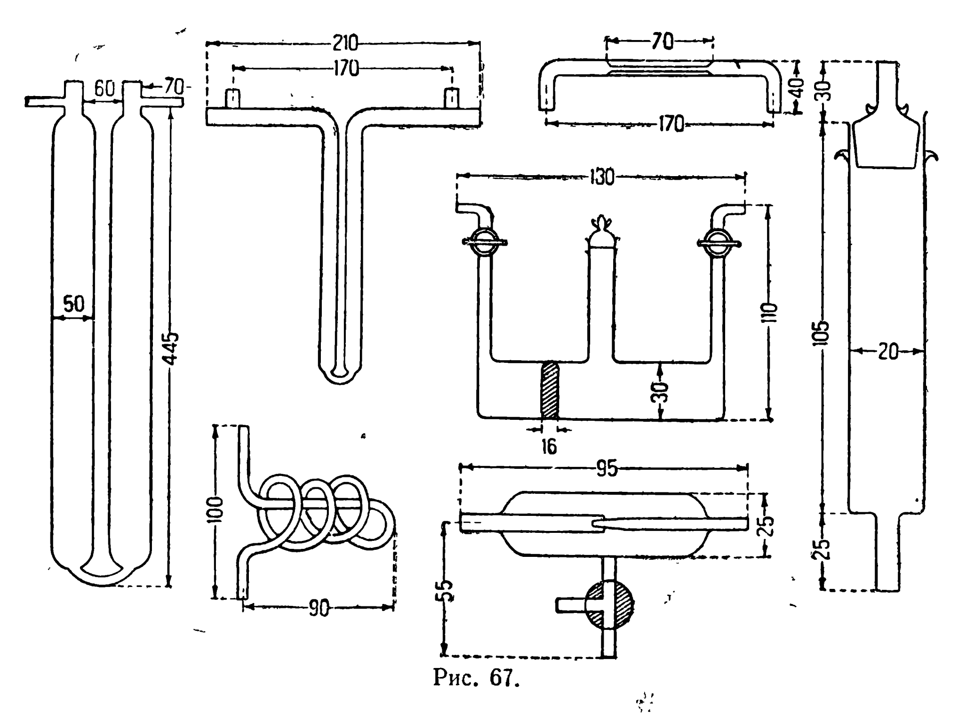


Рис. 67.

ния с воздухом, имеющим различную влажность, как при стандартной средней температуре, так и при различных температурах. С другой стороны, всестороннее исследование динамики сорбции требует контроля начальной концентрации газа (пара) в процессе опыта, а также измерения нарастания концентрации газа или пара за слоем сорбента после момента проскока. Иногда определяется баланс исследуемого газа или пара в процессе динамического опыта. Приводимый вариант метода предназначен для изучения динамического поглощения при постоянной температуре лаборатории; в дальнейшем будут указаны его изменения для опытов при различных температурах.

Общая развернутая схема прибора для исследования динамики сорбции парообразных веществ приведена на рис. 66. Рис. 67 содержит отдельные детали прибора с указанием их размеров, отвечающих американским условиям испытания *.

* Fieldner, Oberfell, Teaugue and Lawrence [313].

Рассмотрим вначале часть прибора, изображенную в схеме на первом плане, содержащую приспособления для получения определенной и постоянной концентрации пара жидкости, находящейся в сосуде *Г* („гуське"), и трубку *Т*, в которой находится исследуемый слой сорбента. Воздух, регулируемый кранами K_3 и K_4, поступает в реометры *А* и *Б*, служащие для измерения его скорости. Главная часть воздуха поступает в смеситель *С* через реометр *А*, остальная часть проходит после реометра *Б* над поверхностью жидкости, налитой в гусек, увлекая некоторое количество пара жидкости. Для постоянства испарения температура жидкости в гуське поддерживается постоянной (обычно 0°). В смесителе *С* оба потока воздуха хорошо перемешиваются и поступают через кран K_1 в динамическую трубку *Т*, содержащую слой сорбента, помещенный на сетке, поддерживаемой отрезком тонкой стеклянной трубочки, вплотную входящей в динамическую трубку *Т*. Воздух, прошедший через слой сорбента, направляется краном K_2 в дрексельную склянку, содержащую раствор индикатора (или в другое приспособление) для регистрации проскока. Трехходовой кран K_1 позволяет отводить ток воздуха и пара в тягу при установке постоянных показаний реометров перед началом опыта, а также брать пробы воздуха для анализа в процессе опыта. После момента проскока одна из трубок трехходового крана K_2 отводится в тягу, а другая служит для отбора проб воздуха для анализа.

На втором плане схемы изображены приспособления, служащие для очистки и высушивания воздуха, а также для автоматической регулировки постоянства показаний реометров. Последнее устроено следующим образом: давление воздуха, входящего в реометр *А*, передается по трубке на поверхность серной кислоты, налитой в сосуд *III*, благодаря чему уровень кислоты в правом колене сосуда *III* соответственно повышается. Воздух, поступающий через кран K_4, частично выходит пузырьками из трубки, опущенной в кислоту в правом колене сосуда *III*, и его избыточное давление при входе в реометр определяется глубиной погружения трубки в кислоту; изменение показания реометра *Б* достигается путем изменения глубины погружения трубки. Всякое изменение давления воздуха перед реометром *А* вызывает соответствующее изменение давления перед реометром *Б*, что обусловливает постоянство концентрации пара в воздухе *. Поглотительные сосуды *II* и левое колено сосуда *I* наполнены осущающим веществом (например $CaCl_2$). Правое колено сосуда *I* содержит активный уголь и слой ваты для удержания пыли. Сосуд *IV* содержит активный уголь, назначение которого — препятствовать переходу газа (например хлора) из регулятора *III* в воздушную линию (в опытах с газами).

Для опытов с сухим воздухом трубка, подводящая влажный воздух, закрывается герметически, и сухой воздух поступает в оба реометра из поглотительного сосуда *II* через краны K_5 и K_6. В опытах с влажным воздухом последний подается в смеситель только через реометр *А*; в реометр *Б* поступает сухой воздух, направляемый краном K_6 (кран K_5 закрыт), так как водяные пары конденсировались бы в гуське при 0° и изменяли испарение жидкости. При обычных условиях опыта ток влажного воздуха через реометр *А* составляет 1 500—1 550 *см³/мин*, а скорость сухого воздуха, посту-

* Идея регулятора совпадает с описанным в статье Oberfell and Mase, „Ind. Eng. Chem.", 11, 294 (1919).

пающего из реометра *Б*, равна 20—50 *см³/мин*. В точных опытах приходится учитывать изменение относительной влажности воздуха (влажного) в результате разбавления его сухим воздухом, вообще же это изменение столь мало, что им обычно пренебрегают. Для целей увлажнения воздух, поступающий в прибор, обычно пропускается через три последовательно соединенные 3—5-литровые склянки, содержащие серную кислоту определенной концентрации (уд. в. 1,344 для получения 48—50% относительной влажности).

Давление влажного (а также сухого) воздуха, поступающего в прибор, должно быть постоянным. Если в воздушной сети давление переменно, то прибегают к предварительному регулятору давления весьма простого устройства (рис. 68). В качестве сосуда для регулятора подходит большая бутыль из-под дестиллированной воды, наполняемая водой из водопровода. Трубка *А* должна иметь внутренний диаметр не менее 5—6 *мм*. Очевидно, что воздух, выходящий из регулятора, имеет постоянное давление, измеряемое глубиной погружения трубки в воду. При нормальной работе прибора воздух должен выходить частыми пузырьками из трубки *А**.

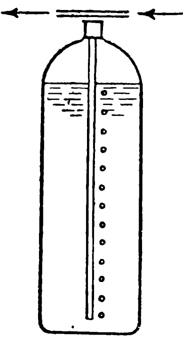


Рис. 68.

Прибор монтирован на деревянном штативе в виде щита, стоящего на подставке, причем реометры, гусек и смеситель размещены на одной стороне щита, а регулятор давления III и поглотительные сосуды — на другой.

81. Подготовительные работы: калибрация реометров и гуська. Для прибора мы применили реометры со сменными капиллярами упрощенной конструкции (типа реометров Ризенфельда). 3—4 сменных капилляра с просветом различного диаметра дают возможность охватить весь важный для практики диапазон скоростей воздуха и газа (табл. 54).

Таблица 54

Скорости воздуха в см³/мин в интервалах показаний реометров от 20 до 300 мм

Диаметр капилляра длиной в 70 *мм*	Манометрическая жидкость					
	Бензин $d = 0{,}74$	Парафиновое масло $d = 0{,}88$	Вода $d = 1{,}00$	H_2SO_4 $d = 1{,}84$	Ацетилтетрабромид $d = 2{,}88$	Ртуть $d = 13{,}6$
0,2 *мм*	0,52—3,9	0,62—4,6	0,7—5,3	1,29—9,7	2,0—15,3	9,5—72
0,4 »	4,4—70	5,3—8,3	6—95	11—174	17,3—244	44—1 290
1,0 »	74—111	88—132	100—1 500	184—2 800	288—4 330	1 360—21 000

Шкала реометра наносится в миллиметрах, отсчитываемых в обе стороны (т. е. вверх и вниз) от нулевой точки шкалы, отвечающей равенству уровней манометрической жидкости в обоих коленах манометра. При отсчете

* Этот регулятор давления помещается между увлажняющим воздух приспособлением и прибором.

показания реометра замечают расстояния уровней жидкости в обоих коленах манометрической трубки от нулевой точки (один отсчет вверх от нулевой точки, другой вниз) и полученные значения складывают, находя таким образом разность уровней жидкости в обоих коленах манометра.

Для калибрации воздушных реометров весьма удобна установка *, изображенная на рис. 69, состоящая из регулятора давления *А* и измерительной склянки *Г*. На место *В* ставится или отдельный реометр или весь прибор. В последнем случае трубка от регулятора давления присоединяется к одному из реометров прибора, а трубка измерительной склянки — к крану K_1 (рис. 66).

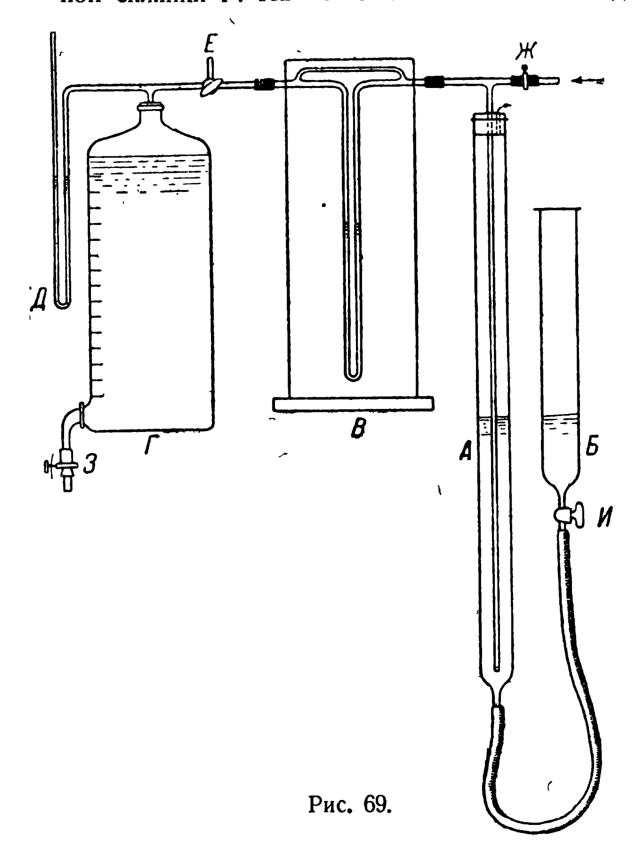


Рис. 69.

Перед началом калибрации трехходовой кран *Е* (с широким просветом) соединяет реометр с окружающим пространством; измерительный сосуд изолирован. Открывая зажим *Ж*, пускают воздух в реометр так, чтобы его избыток выходил пузырьками из трубки регулятора давления. Путем изменения уровня жидкости в регуляторе давления *А* (при помощи дополнительного сосуда *Б*, снабженного краном) устанавливают желаемую разность уровней жидкости в манометрической трубке реометра. Далее соединяют при помощи крана *Е* реометр и измерительный сосуд *Г*, одновременно открывая зажим *З* так, чтобы количество входящего воздуха в измерительный сосуд в точности равнялось количеству вытекающей за то же время воды. Об этом судят по равенству уровней жидкости в открытом манометре *Д*. Так как воздух по выходе из реометра имеет атмосферное давление, то показание реометра *В* в точности совпадает с установленным первоначально. Измеряя объем воды, вытекающей из сосуда *Г* — в определенный промежуток времени (по делениям на стенке сосуда *Г* или при помощи мерной колбы), легко находим скорость воздуха в *л/мин*, соответствующую установленной разности уровней жидкости реометра.

Обычно калибруют реометр для 5—6 различных высот и строят график, указывающий зависимость между скоростью воздуха и показаниями реометра, выраженными в *мм*.

---

* Прибор применяется в исследовательском отделе Американской военнохимической службы.

При калибрации воздушных реометров, рассчитанных на малые скорости воздуха, на место измерительного сосуда *Г* помещают бюретку (например газовую).

Прокалибровав оба воздушных реометра, приступают к калибрации гуська *. Для этой цели гусек на $^2/_3$ высоты наполняется жидкостью (например хлорпикрином), взвешивается на аналитических весах с точностью до 1 *мг* и помещается на свое место между реометром *Б* и смесителем *С*. Ванна, в которую погружен гусек, заполняется льдом и по установлении постоянной температуры гуська (на что обычно требуется 10—15 мин.) через гусек пропускается в течение 1 часа ток воздуха, отвечающий разности высот жидкости в манометрической трубке реометра в 50 *мм* (для следующих опытов 100, 200 и 300 *мм*). По окончании опыта гусек вынимается из ванны, тщательно обсушивается и по достижении комнатной температуры взвешивается. Если m — вес испарившейся жидкости в *мг* за время t мин. (60 мин.), то в течение одной минуты из гуська подается в смеситель при разности высот жидкости в манометрической трубке реометра в h *мм* (50 *мм*) $g = \frac{m}{M \cdot t}$ *мМ* пара (M — молекулярный вес пара). Сделав такие же определения для других перечисленных высот, строим согласно графику реометра кривую, выражающую зависимость величины g *мМ/мин* от скорости тока воздуха через гусек V *см³/мин*. Пример подобного графика приведен на рис. 70.

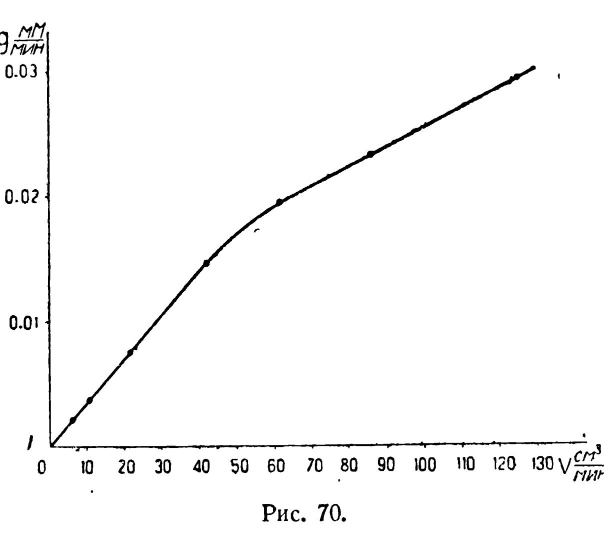


Рис. 70.

Полученный график дает возможность легко вычислить показания реометров *А* и *Б*, обусловливающие заданную скорость смеси воздуха и газа на единицу сечения слоя и заданную концентрацию **.

Пример расчета: по американским условиям испытания $V = 0{,}5 \frac{л}{мин \cdot см^2}$ и $S = 3{,}14$ *см²*. Найдем показания реометров, обусловливающие заданную скорость воздуха и концентрацию хлорпикрина $1 \cdot 10^{-2}$ *мМ/л*.

Общая скорость тока смеси воздуха и газа по заданию равна $v = S \cdot v = 1{,}570$ *л/мин* $= 1570$ *см³/мин*, т. е. из гуська в смеситель должно ежеминутно доставляться $1{,}57$ *л/мин* $\cdot 1 \cdot 10^{-2}$ *мМ/л* $= 1{,}57 \cdot 10^{-2}$ *мМ/мин* паров хлорпикрина. Согласно графику 70 это осуществляется при скорости воздуха через реометр *Б* в 29 *см³/мин*. Таким образом реометр *А* должен подавать в смеситель *С* (1570—29) *см³/мин*, а рео-

* Во избежание потери некоторого количества пара (до 5—10%) все краны прибора должны быть скупо смазаны.

** Гусек с постоянною скоростью испарения жидкости при различных высотах жидкости, наполняющей гусек, построен С. Тороповым. Журн. Прикл. химии (в печати).

метр *Б* 29 *см³/мин* для осуществления заданных скорости на единицу сечения слоя и концентрации. Теперь легко определить по графикам колибрации реометров соответствующие высоты h_A и $h_Б$ жидкостей в манометрических трубках реометров.

Очевидно, что в процессе калибрации гуська взвешивание может быть заменено аналитическим определением концентрации, описываемым ниже.

82. Изменение в приборе при опытах с газообразными веществами (например хлором, фосгеном и т. д.). При опытах с газообразными веществами, например хлором, на место гуська вставляется отрезок стеклянной трубки. Трубка, ведущая к крану K_4, разъединяется в месте $x — x$ и соединяется с баллоном, содержащим газ, через осушительную склянку *.

В практике противогазового дела обычно приходится встречаться с весьма малыми концентрациями газа, поэтому объем газа, подаваемый за единицу времени реометром *Б* в смеситель, ничтожно мал по сравнению с объемом воздуха, доставляемым реометром *А* за тот же промежуток времени. Обычно этим объемом газа пренебрегают и рассчитывают показания реометра *А* на полную заданную скорость воздуха. Для больших концентраций газа приходится вводить поправку, вычисляя согласно уравнению Клапейрона объем газа, проходящий через реометр *Б*, по числу миллимолей, известных из опыта.

Для калибрации прибора устанавливают реометр *А* на постоянную рабочую скорость воздуха и определяют аналитически концентрации газа (забирая пробы для анализа через отводную трубку крана K_1) для различных показаний реометра (50, 100, 200 и 300 *мм*). Если рабочая скорость для реометра *А* всегда постоянна, то строят график, выражающий зависимость концентрации газа в токе воздуха C_0 от разности высот жидкости в манометрической трубке реометра *Б*. В противном случае прибегают к графику, аналогичному описанному при калибрации гуська.

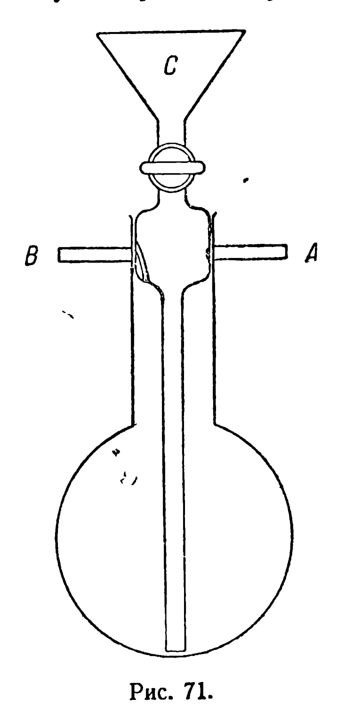


Рис. 71.

83. Аналитические методы определения концентрации газов и паров в токе воздуха. *1. Метод Шилова, Лепинь и Вознесенского* [322]. Для определения концентрации газа в токе воздуха авторы применяли прибор, состоявший из колбы емкостью около 2 *л*, устроенной по образцу промывной склянки и закрывавшейся полой стеклянной пришлифованной пробкой (рис. 71), снабженной отверстием во внутреннюю полость пробки с одной стороны и желобком с другой. При соответствующем положении пробки, когда окончание припаянной к горлу колбы трубки *А* совпадает с отверстием, ток воздуха и газа поступает через трубку *А* во внутреннюю полость пробки, которая соединена с трубкой, ведущей до дна колбы. Воздух из колбы вытесняется и выходит из прибора через желобок и трубку *В*.

* При переходе от одного газа к другому необходимо сменить жидкость в реометрах.

При пропускании тока воздуха и гиза ($V \approx 1,5$ *л/мин*) в течение 5—10 мин., концентрация газа или пара в колбе становится такой же, как и в струе воздуха. Тогда, поворачивая пробку на 90°, изолируют содержимое колбы от внешнего пространства. Отсоединив колбу от прибора, вводят в нее через воронку *C* некоторый объем (50 *см*³) раствора, реагирующего с газом (например раствора KJ в случае хлора). По завершении реакции раствор переливается в коническую колбу, и обычно один из продуктов реакции между газом и растворенным веществом определяется путем титрования. Вычисление результатов титрования приведено ниже.

Описанный прибор практически не представляет никакого сопротивления для прохождения газа и дает весьма точные результаты. Для следующего определения концентрации прибор должен быть тщательно промыт и высушен.

2. *Более быстрый метод* анализа основан на поглощении газа (пара) из тока воздуха раствором, налитым в две последовательно соединенные дрексельные склянки. Удобно применять склянки объемом в 100 *см*³, наливая в каждую из них по 25 *см*³ раствора. При калибрации газового реометра дрексельные склянки присоединяются к одной из отводных трубок крана K_2 (вместо динамической трубки *T* вставляется отрезок стеклянной трубки), к другой отводной трубке присоединяются такие же два дрекселя с 25 *см*³ воды в каждом, имеющие практически одинаковое сопротивление для прохождения воздуха, как и дрекселя для поглощения газа. При установлении показаний обоих реометров * ток воздуха и газа направляется краном K_2 через дрекселя с водой; при переключении тока в поглотительные склянки показания реометров не изменяются. Одновременно с переключением тока воздуха пускают секундомер, пропуская смесь воздуха и газа через поглотительные склянки в течение времени *t* ** (обычно 1 или 2 мин.). Содержимое дрексельных склянок переливается в стаканчик и титруется.

Таким путем определяют концентрации газа для различных показаний реометра *Б* и строят соответствующий график. Заметим, что наша калибрация прибора отвечает избыточному давлению в 4—5 *см* водяного столба (общая глубина погружения трубок в дрексельных склянках) или около 4 *мм* ртутного столба. Так как эта величина составляет только 0,5% от величин атмосферного давления (которое само колеблется в более широких границах), то отвечающая ей поправка на концентрацию газа лежит в пределах ошибок опыта и обычно не учитывается. Что касается воздушного реометра, то последний отсчитывает правильные объемы воздуха, так как для реометров с капиллярами одному и тому же показанию реометра соответствует одинаковый объем воздуха, проходящего через капилляр в значительном интервале давления (по выходе из дрексельных склянок объем воздуха очевидно увеличивается на 0,5) ***.

3. *Поглотительные растворы для аналитического определения различных газов,* служащие для наполнения дрексельных склянок (по Фильнеру, Оберфеллу, Тигью и Лоуренсу [313]).

---

* По воздушному реометру устанавливается рабочая скорость воздуха.

** *t* носит название времени экспозиции.

*** При желании реометры прибора могут быть прокалиброваны для этого постоянного избыточного давления. Для этой цели к трубке *E* и открытому концу манометра прибора для калибрации реометров присоединяются по две дрексельные склянки с соответствующим объемом раствора в качестве постоянного сопротивления

Хлор: 0,25 N ($\backsim 4\%$) раствор KJ. 1 миллимоль хлора выделяет 2 миллиэквивалента иода, для оттитрования которых требуется 2 миллиэквивалента $Na_2S_2O_3$.

Для титрования применяется 0,1 N раствор $Na_2S_2O_3$.

Фосген: 40 *г* NaOH растворяются в 125 *см*³ H_2O и к полученному раствору прибавляется 875 *см*³ 96°-ного этилового спирта. Cl′, образовавшийся в результате гидролиза $COCl_2$, оттитровывается раствором $AgNO_3$ по методу Мора; предварительно раствор щелочи точно нейтрализуется 1 N HNO_3 (индикатор фенолфталеин). Для титрования применяется 0,1 N раствор $AgNO_3$ и хромовокислый калий в качестве индикатора (несколько капель насыщенного раствора). 1 миллимоль фосгена эквивалентен 2 миллиэквивалентам $AgNO_3$.

Сернистый газ: В первую дрексельную склянку отмеривается пипеткой 25 *см*³ 0,1 N раствора иода, во вторую 25 *см*³ 2%-ного раствора KJ. После опыта растворы сливаются и оттитровываются 0,1 N раствором $Na_2S_2O_3$ (метод обратного титрования). Согласно реакции: $J_2 + SO_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2HJ$, 1 миллимоль SO_2 эквивалентен 2 миллиэквивалентам иода или 2 миллиэквивалентам $Na_2S_2O_3$, пошедшим на прямое титрование.

Дифосген: $Cl - COOCCl_3$. Поглотительный раствор тот же, как и для фосгена. Метод титрования вполне аналогичен. 1 миллимоль дифосгена эквивалентен 4 миллиэквивалентам $AgNO_3$.

Хлорпикрин: 2 *г* перекиси натрия вносятся в 100 *см*³ воды при 0°. Перед опытом 25 *см*³ раствора разбавляются равным объемом 96°-ного спирта *. Возможно также исходить из 4%-ного спиртового раствора NaOH, смешиваемого перед опытом с равным объемом 3%-ной перекиси водорода, не содержащей хлориона. После поглощения раствором паров хлорпикрина он точно нейтрализуется 1 N HNO_3 (индикатор фенолфталеин), и Cl′, получающийся от разложения хлорпикрина, титруется 0,02 N раствором $AgNO_3$ (индикатор — несколько капель насыщенного раствора K_2CrO_4) 1 миллимоль хлорпикрина эквивалентен 3 миллиэквивалентам Cl′ или 3 миллиэквивалентам $AgNO_3$.

4. *Вычисление концентрации газа или пара из результатов титрования.* Обозначим через V *л/мин* скорость смеси воздуха и газа, t мин.— время экспозиции (время в минутах пропускания смеси воздуха и газа через поглотительный раствор) и через W *см*³ — объем раствора, затраченного на титрование, имеющего концентрацию T *мЕ/см*³ (миллиэквивалентов в *см*³) **, численно совпадающую с нормальной концентрацией раствора (числом граммэквивалентов в литре). Если n миллиэквивалентов вещества, применяющегося для титрования, эквиваленты 1 миллимолю газа или пара (для хлора, фосгена, сернистого газа $n = 2$, для хлорпикрина $n = 3$, для дифосгена $n = 4$), то концентрация газа или пара в токе воздуха C_0 выразится:

$$C_0 \frac{мМ}{л} = \frac{W \cdot T}{nVt} = K \cdot W, \qquad 332$$

---

* Раствор плохо сохраняется и приготовляется перед опытом или для серии опытов, выполняемых в течение рабочего дня.

** Величина T *мЕ/см*³ получается путем деления титра раствора, выраженного в *мг/см*³ раствора, на эквивалентный вес вещества, применяемого для титрования. Или если C — нормальная концентрация раствора, то $T = C$.

где коэфициент $K=\frac{T}{nVt}$ имеет неизменное значение для данного титрованного раствора * и определенных условий опыта (V, t).

Для вычисления концентрации из результатов титрования для прибора Шилова вместо объема воздуха $V \cdot t$ в формулу подставляется объем прибора, определенный по взвешиванию сосуда, наполненного водой.

84. Регистрация момента проскока при исследовании динамической активности слоя сорбента. Чувствительность аналитической реакции регистрации проскока должна отвечать минимальной концентрации газа или пара, производящей заметное физиологическое действие. В известных пределах возможно изменять чувствительность аналитической реакции, регистрирующей момент проскока. Для повышения чувствительности реакции ее проводят на поверхности адсорбента (например фильтровальной бумаги), ибо концентрация газа или пара в адсорбированном состоянии значительно выше, чем в объеме газа, что приводит к положительному показанию индикатора при таких концентрациях газа в объеме, которые лежат ниже предела чувствительности данной аналитической реакции **. Для понижения чувствительности реакции к раствору индикатора прибавляют весьма малые количества веществ, реагирующих с газом или паром, и таким образом показание индикатора происходит позднее. Этот путь дает возможность понижать чувствительность реакции в самых широких пределах.

Обычно реакция регистрации проскока производится в растворе. Для этой цели удобно применять дрексельные склянки с объемом в 100 *см*³, в которые наливается 25 *см*³ раствора индикатора. Если в процессе опыта будут производиться определения концентрации, то вслед за дрексельной склянкой присоединяется вторая, содержащая 25 *см*³ воды ***. В результате сопротивление для тока воздуха склянок для анализа и склянок, служащих для регистрации проскока, делается практически одинаковым, и показания реометров остаются неизменными при отборе воздуха для анализа.

Приведем растворы индикаторов, применяющиеся для регистрации проскока (по Фильнеру, Оберфеллу Тигью и Лоуренсу [313]).

Хлор: 0,05 *N* раствор иодистого калия, содержащий крахмал.

Хлорпикрин: после выхода из динамической трубки ток воздуха и пара проводится через нагретую до 400—500° (не выше) фарфоровую или кварцевую трубку, и хлор, получающийся в результате термического разложения хлорпикрина, обнаруживается так, как это указано выше.

Фосген: проскок регистрируется индикаторной бумажкой, получаемой путем смачивания фильтровальной бумаги (с последующим высушиванием) в растворе 5 *г* парадиметиламинобензальдегида и 5 *г* дифениламина в 100 *см*³ 96°-ного спирта. Почти бесцветная бумага становится коричневой от действия фосгена. Бумагу следует хранить в темноте.

Дифосген: индикаторная бумажка, получаемая пропитыванием фильтровальной бумаги в растворе, приготовляемом путем прибавления 10 капель 5%-ного раствора краски „метил-рот" и 1 *см*³ 0,2 *N* раствора $NaOH$ к 100 *см*³ спирта. При действии дифосгена желтый цвет бумажки изменяется в красный.

---

* До тех пор, пока концентрация титрованного раствора остается неизменной.

** См. Дубинин, Соловьев и Шилин [329]; Дубинин, Андреев, Милехина, Петров и Торопов. Журн. Прикл. Химии (в печати)

*** В стандартных американских испытаниях за момент истечения времени защитного действия считают появление определенной концентрации газа за слоем сорбента, измеряемой аналитически (обычно 1% от начальной концентрации C_0, т. е. $C_1 = 0{,}01\ C_0$).

Сернистый газ: 0,1 *N* раствор KJ к которому добавлено несколько капель раствора крахмала и 0,1 *N* раствора иода до синей окраски. При действии SO_2 раствор обесцвечивается.

85. Техника опыта определения динамической активности слоя сорбента. Динамическая трубка *Т* и гусек взвешиваются на аналитических весах (вес трубки определяется с точностью до 0,01 *г*). Сорбент насыпается в трубку малыми порциями, при легком утряхивании слоя постукиванием пальцем по боковой стенке трубки, до желаемой высоты слоя, после чего трубка вновь взвешивается * с точностью до 1 *мг*. Небольшие колебания веса сорбента при повторных опытах служат критерием однородности набивки слоя **. Динамическая трубка устанавливается на свое место, и ванна для гуська наполняется водой и льдом. К одной из отводных трубок у крана K_2 (рис. 66) присоединяется дрексель с индикатором, соединенный со вторым дрекселем с водой. Отводная трубка у крана K_1 соединяется с тягой резиновой трубкой, снабженной винтовым зажимом. По реометру *А* устанавливают полный ток воздуха ($V = S \cdot v$), проводя его через слой сорбента и дрекселя, служащие для регистрации проскока; переключая его в отводную трубку у крана K_1, создают при помощи винтового зажима эквивалентное сопротивление, так что при переключении тока воздуха из динамической трубки в отводную трубку у крана K_1 показания реометра не изменяются.

По выравнивании температуры гуська и ванны соединяют смеситель с отводной трубкой (в тягу) при помощи крана K_1 и устанавливают реометры *А* и *Б* на рабочие высоты жидкостей в их манометрах, обусловливающие заданную концентрацию и общую скорость *V* смеси воздуха и пара. Одновременно с переключением тока воздуха и пара в динамическую трубку пускают секундомер (при этом переключении показания реометров *А* и *Б* не изменяются). По регистрации момента проскока прекращают ток воздуха и взвешивают динамическую трубку и гусек. Если опыт производился с сухим воздухом и сорбентом, то составляют баланс пара, сравнивая убыль веса гуська и увеличение веса трубки. Обычно привес трубки составляет 97—99% от убыли в весе гуська (в точных опытах определяют количество пара, сорбированное стенками смесителя, взвешивая его до и после опыта). Более малые цифры указывают на утечку пара в процессе опыта через соединительные каучуковые трубки или недостаточно смазанные краны. В опытах с влажным воздухом определяют таким путем вес водяных паров, сорбированных слоем сорбента.

Если *m* миллиграмм — убыль в весе гуська и θ — время опыта, то концентрация пара выразится:

$$C_0 = \frac{m}{MV\theta} \frac{\text{мМ}}{\text{л}}, \qquad 333$$

где *М* — молекулярный вес пара.

---

* До взвешивания верхняя часть шлифа трубки слегка смазывается вазелином. При взвешивании концы трубки закрываются кусочками резиновых трубочек, заткнутых стеклянными палочками. Необходимо также следить за своевременной смазкой кранов прибора и гуська во избежание утечки некоторого количества пара.

** Перед взвешиванием через динамическую трубку с набитым слоем сорбента просасывается воздух для удаления пыли. Для этой цели удобно пользоваться склянкой, соединенной с нижним концом динамической трубки резиновой трубкой, имеющей кран. Из склянки воздух высасывается водоструйным насосом. По достижении достаточного разрежения открывание крана приводит к энергичному просасыванию воздуха через слой сорбента, удаляющего пыль.

Если пользоваться аналитическим методом определения концентрации, то взвешивание гуська не производится, и начальная концентрация контролируется отбором пробы для анализа из отводной трубки у крана K_1. В процессе длительного опыта (4—5 час.) допустим контроль начальной концентрации, для чего ток воздуха и пара на 1 мин. отводится путем поворота крана K_1 в поглотительные склянки.

После момента проскока возможно измерять нарастание концентрации газа или пара за слоем сорбента, для чего воздух, проходящий через дрексельные склянки, служившие для регистрации проскока, и теперь содержащий примесь пара, отводится в тягу (не отсоединяя дрексельных склянок). Вторая отводная трубка крана K_2 служит для присоединения поглотительной аппаратуры для анализа. Время экспозиции t вначале составляет 10 мин. и по мере нарастания концентрации газа уменьшается до 1 мин.

По окончании опыта рабочая трубка и кварцевая трубка, служившая для разложения паров хлорпикрина (в опытах с CCl_3NO_2), и холодильник, соединявший кварцевую трубку и дрексель, тщательно продуваются чистым воздухом (не из смесителя!) для удаления следов газа или пара, сорбированных стенками сосудов.

Примеры. Опыт с сухим воздухом и высушенным углем. Хлорпикрин. $C_0 = 8{,}95 \cdot 10^{-3}$ *мМ/л*. Время защитного действия $\theta = 2\,315$ мин. Испарилось из гуська 5345,2 *мг*. Привес смесителя 15,4 *мг*. Привес трубки с углем 5266,4 *мг*.

$$\text{Баланс } CCl_3NO_2 = \frac{(5266{,}4 + 15{,}4)\ 100}{5345{,}2} = 99{,}0\%.$$

Опыт с воздухом, имеющим 50% относительной влажности. Хлорпикрин. $C_0 = 7{,}19 \cdot 10^{-3}$ *мМ/л*. Время защитного действия $\theta = 1\,745$ мин. Испарилось из гуська 3716,6 *мг*. Привес трубки с углем 4156,0 *мг*. Сорбировано H_2O 4156—3716,6 = 439,4 *мг*. Слой угля сорбировал до проскока 89,3% CCl_3NO_2 и 10,7% H_2O.

86. Исследование динамической активности слоя сорбента при различных температурах. Для определения времени защитного действия слоя сорбента при различных температурах помещают динамическую трубку, заключающую сорбент, в термостат. Ток воздуха и газа подводится из смесителя любого прибора, например изображенного на рис. 66, через стеклянный змеевик, также погруженный в термостат. Размер змеевика и его поверхность, имеющая значение для теплообмена, выбираются из того расчета, чтобы смесь газов, достигнув динамической трубки, приняла температуру термостата.

В качестве термостата в интервале температуры от 10 до 90° может применяться водяной термостат; при более высоких температурах удобнее помещать прибор в пары жидкости, кипящей при желаемой температуре. Температура 0° осуществляется смесью воды и тающего льда; более низкие температуры получаются при помощи криостатов *.

На рис. 72 изображен образец прибора, сконструированного Куенцелем **, пригодный для измерения динамической активности слоя сорбента при температуре паров кипящей жидкости. Смесь воздуха и газа поступает через

---

* Tiede und Richter, Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie Bd. II, стр. 896 (1925); „Техника физического эксперимента" под ред. акад. Иоффе стр. 46 (1929).

** Kuentzel. „Journ. Am. Chem. Soc.", 51, 3560 (1929).

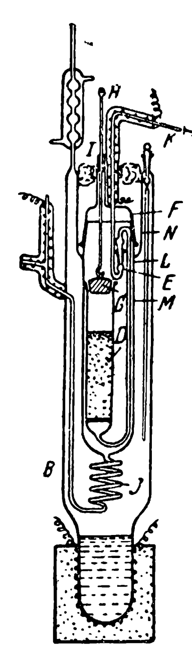


Рис. 72.

трубку P, в которой предварительно подогревается; окончательная температура воздуха устанавливается в змеевике J. Во время опыта пришлифованная пробка, закрывающая динамическую трубку D, приподнята, и ток воздуха, проходя через слой сорбента, выходит из прибора через трубку H и направляется в холодильник и дрексель с индикатором. Открыв пришлифованную пробку, легко вынуть динамическую трубку из прибора для наполнения ее сорбентом или взвешивания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИНАМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ СОРБЕНТОВ

87. Определение коэфициента защитного действия и потери времени защитного действия из опытных данных. Для данной системы сорбент — газ или пар исследуется зависимость времени защитного действия слоя сорбента от его длины при постоянных прочих условиях *. При графическом изображении найденной зависимости (рис. 58) получают кривую, состоящую из криволинейной части для первой стадии процесса, соответствующей длине слоя, равной длине работающего слоя $L_0 = OL_0$ и прямолинейного отрезка AC, характеризующего вторую стадию процесса ($L > L_0$). По (277) уравнение прямой (AC) выражается:

$$\theta = kL - \tau \text{ для } L > L_0, \qquad 277$$

причем это уравнение справедливо только для значений $L > L_0$. Согласно уравнению прямой (277) ее угловой коэфициент k равен тангенсу угла наклона прямой к оси L, а параметр τ представляет собой отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат (при $L = 0$ $\theta = -\tau$). В обозначениях рис. 58

$$k = \frac{CB}{AB}, \qquad 334$$

$$\tau = OD, \qquad 335$$

причем числовые величины отрезков AB и CB выражаются в масштабах, соответствующих им осей.

Изложенный метод графического определения k и τ приводит к хорошим результатам лишь при совершенном постоянстве концентрации и скорости в процессе опытов определения времени защитного действия слоев сорбента различной длины. Если имели место небольшие колебания величин концентрации и скорости, то более точные результаты получаются при вычислении k и τ из графика, выражающего зависимость динамической активности слоя сорбента A_L от его длины, так как A_L практически не изменяется при малых изменениях величин концентраций и скорости (см. § 76). Согласно уравнению (299) мы имеем линейную зависимость A_L от L:

$$A_L = aL - B, \qquad 299$$

в котором a — статическая активность сорбента, отвечающая условиям опыта, и B — константа.

* Т. е. величин C_0, V, S и d.

График $A_L - L$ в схеме будет иметь тот же вид, как и рис. 58. Аналогично изложенному выше получим:

$$a = \frac{CB}{AB}, \quad 336$$

$$B = OD. \quad 337$$

Определив a и B, мы по формуле (278а) легко вычислим:

$$k = \frac{a}{vC_0} \quad 278а$$

и согласно (297) и (277):

$$\tau = \frac{B}{vC_0}, \quad 338$$

причем в формулах (278а) и (338) v и C_0 — средние значения концентрации и скорости для данного ряда опытов.

Длина работающего слоя может быть приблизительно оценена по графику 58 как абсцисса точки E, отвечающая переходу криволинейной части кривой в прямолинейную. На чертеже $L_0 = OL_0$.

88. Сравнение величин равновесной статической активности сорбента и статической активности, вычисляемой из динамических опытов. В § 69 мы имели случай обратить внимание на значительные промежутки времени (6—8 час.), требующиеся для установления равновесия при сорбции пара из тока воздуха. С другой стороны, в процессе динамического опыта уже через 15—20 мин. (в обычных условиях испытаний) наблюдается линейная зависимость между временем защитного действия и длиною слоя, трактуемая как результат статического насыщения начальных участков слоя сорбента (§ 71). Очевидно, что величина статической активности, вычисленная по формуле (307) из динамических опытов, менее равновесной статической активности, отвечающей той же концентрации пара согласно изотерме сорбции для той же температуры. Как показывают опыты, при пропускании тока воздуха через тонкий слой сорбента, за первые 15—20 мин. сорбируется около 80% от величины равновесной статической активности слоя; для средней длительности динамических опытов в 1—2 часа эта величина возрастает примерно до 90%. В этих границах наблюдается различие величин равновесной статической активности и статической активности, вычисленной из динамических опытов. Последнюю мы условимся сокращенно обозначать просто термином „статическая активность" в отличие от равновесной статической активности, отвечающей определенной точке изотермы сорбции.

Вероятно, что величина сорбции, соответствующая статической активности в процессе динамического опыта, отвечает насыщению поверхностных слоев зерен сорбента. Диффузия сорбированного пара в глубокие слои зерен совершается весьма медленно, и практически сорбция пара этими внутренними слоями сорбента не имеет значения для непрерывного динамического опыта.

89. Экспериментальная проверка математической теории процесса сорбции пара из тока воздуха. *1. Время защитного действия слоя сорбента и его длина.* Согласно (277)

$$\theta = kL - \tau \text{ для } L > L_0. \quad 277$$

В табл. 55 приведены результаты опытов Паршина и Пупырева [328], исследовавших сорбцию хлора из тока воздуха активным углем для трех раз-

личных концентраций. Опытные данные представляют собой средние значения нескольких опытов. Коэфициент защитного действия k выражен в минутах на сантиметр, потеря времени защитного действия и время защитного действия — в минутах.

Таблица 55

$C_0 = 3{,}73 \cdot 10^{-2}\ \frac{мМ}{л}$			$C_0 = 5{,}56 \cdot 10^{-2}\ \frac{мМ}{л}$			$C_0 = 7{,}84 \cdot 10^{-2}\ \frac{мМ}{л}$		
$k = 13{,}75\ \frac{мин}{см}$, $\tau = 45{,}5$ мин.			$k = 8{,}75\ \frac{мин}{см}$, $\tau = 22{,}4$ мин.			$k = 5{,}46\ \frac{мин}{см}$, $\tau = 13{,}2$ мин.		
L	Θ	Θ выч.	L	Θ	Θ выч.	L	Θ	Θ выч.
1	0,50	—	1	0,78	—	1	0,18	—
2	1,50	—	2	1,64	—	2	0,79	—
3	5,5	—	3	3,9	3,8	3	2,69	3,2
4	12,0	9,5	4	12,0	12,6	4	7,04	8,6
5	23,7	23,3	5	21,8	21,3	5	14,9	14,1
6	37,0	37,0	6	30,9	30,1	6	20,0	19,5
7	51,2	50,8	7	39,5	38,9	9	36,7	36,0
9	81,0	78,2						

Результаты опытов с концентрацией хлора $C_0 = 3{,}73 \cdot 10^{-2}$ изображены графически на рис. 58 (стр. 192). Как следует из сравнения вычисленных и найденных значений Θ, формула (277) удовлетворяет опытным данным в пределах второй стадии процесса

Для опытов первой графы таблицы длина мертвого слоя $h = \frac{45{,}5}{13{,}75} = 3{,}3$ *см*. По представлению Мекленбурга [318] слой угля длиной $h = 3{,}3$ *см* (и менее) должен иметь время защитного действия, равное нулю. В действительности, как легко убедиться из графика (58), этому слою соответствует $\Theta = 7$ мин. ($\backsim 14\%$ от защитного действия слоя угля в 7 *см*). Даже слой угля в 1 *см* и то имеет вполне измеримую величину $\Theta = 0{,}5$ мин. Этот наглядный экспериментальный вывод подчеркивает недопустимость трактования понятия „мертвого слоя“ сорбента в реальном смысле.

2. *Соотношения при постоянном объеме сорбента, но при переменном отношении длины и площади сечения слоя.* По условию $S \cdot L = \mathrm{const}$. Согласно (277), (278), (286а) и условию $S \cdot L = \mathrm{const}$ при постоянных прочих величинах кроме L и S имеем (буквами g с различными индексами обозначены постоянные величины):

$$\Theta = g_1 - g_2 S^n = g_1 - \frac{g_3}{L^n}. \qquad 339$$

В табл. 56 приведены опыты Комаровского для сорбции паров хлорпикрина активным углем. Вычисление велось по формуле (339), принимая $n = 0{,}5$.

3. Соотношения при переменной скорости тока воздуха. Согласно формулам (278) и (286а) при переменной величине V и постоянстве прочих переменных имеем:

$$k = \frac{g_4}{V} \text{ или } k \cdot V = \text{const}, \quad 340$$

Таблица 56

S *см²*	Θ найд.	Θ выч.
6,16	35,0	33,6
13,2	26,5	26,9
22,0	22,0	20,8

$$\tau = \frac{g_5}{V^n} \qquad \tau \cdot V^n = \text{const}. \quad 341$$

В табл. 57 приведены результаты опытов Шилова, Лепинь и Вознесенского [322]), исследовавших сорбцию хлора из тока воздуха активным углем. Для этой системы найдено на опыте $n = 0{,}5$. Цифровой материал таблицы отвечает $C_o = 0{,}89$ *мМ/л*.

Таблица 57

V $\frac{л}{мин}$	k $\frac{мин}{см}$	$V \cdot k$	τ *мин*	$\tau \cdot \sqrt{V}$
3	2,77	8,3	50	86,4
5	1,76	8,8	37	83,0

4. Соотношение при переменном диаметре зерен сорбента. Коэфициент защитного действия по (278) не зависит от диаметра зерен. И действительно, опыты Шилова, Лепинь и Вознесенского [322]) дают для $d = 10$ *мм* $k = 2{,}77$ *мин/см* и для $d = 16$ *мм* $k = 2{,}66$ *мин/см*, т. е. практически одинаковые значения ($C_o = 0{,}89$ *мМ/л*, $V = 3$ *л/мин*; $S = 12{,}6$ *см²*).

Напротив, потеря времени защитного действия, а следовательно и отношение $\frac{\tau}{k} = h$ (где h — длина мертвого слоя) зависит от d. Из формулы (316) следует для переменного d:

$$\frac{\tau}{k} = h = g_6 d \text{ или } \frac{h}{d} = \text{const}. \quad 342$$

Согласно опытам Мекленбурга и Кубелька, приведенным в табл. 58, постоянство частного $\frac{h}{d}$ вполне удовлетворительное. Заметим, что в основе вывода зависимости функции τ от диаметра зерен лежит соотношение (306). Эти экспериментальные данные подтверждают допустимость переноса зависимости между диаметром шарообразных зерен и внешней поверхностью зерен, заклю-

Таблица 58

d *мм*	h *см*	$\frac{h}{d}$
1,38	3,0	2,17
2,25	5,0	2,22
2,75	5,8	2,18
3,25	7,1	2,18

чающихся в объеме 1 $см^3$, на зерна адсорбентов, применяющихся на практике.

5. Соотношения при переменной концентрации пара. При переменной концентрации и постоянстве прочих условий имеем из (316):

$$\frac{\tau}{k} = h = g_7 \lg C_o - g_8, \qquad 343$$

Таблица 59

$C_0 \frac{мМ}{л}$	$h = \frac{\tau}{k}$ (найд.)	$h = \frac{\tau}{k}$ (выч.)
$2{,}68 \cdot 10^{-2}$	3,8	3,6
$5{,}17 \cdot 10^{-2}$	4,0	4,0
$12{,}2 \cdot 10^{-2}$	4,4	4,5
$23{,}1 \cdot 10^{-2}$	4,9	4,9

т. е. отношение $\frac{\tau}{k} = h$ является линейной функцией логарифма концентрации пара. Коэфициенты g_7 и g_8 определяются графически. В табл. 59 приведены найденные на опыте и вычисленные значения $\frac{\tau}{k}$ *.

Совпадение результатов вычисления и опыта вполне удовлетворительное.

Приведенный обзор опытного материала подтверждает допустимость основных предпосылок теории и делает возможным применение выведенных соотношений для практических целей.

90. Динамическая активность слоя сорбента и температура. Динамическая активность слоя сорбента определяется двумя факторами — статической активностью сорбента и скоростью сорбции. При повышении температуры величина статической активности (величина сорбции при данных концентрации газа (пара) и температуре) весьма значительно убывает (§ 45). Напротив, скорость сорбции, трактуемая как скорость диффузии молекул газа через „адхерированный слой" (§ 69), возрастает. Поэтому теоретически возможно ожидать, в зависимости от преобладания первого или второго фактора, как увеличения, так и уменьшения времени защитного действия слоя сорбента по мере возрастания температуры. Заметим, что тепловой эффект сорбции будет способствовать поддержанию более высокой температуры внутри слоя, чем в окружающем пространстве.

Таблица 60

Вещество	Температура	Θ мин.
Хлорпикрин	0°	65
„	15°	59
„	25°	53
„	40°	47
Хлор	3°	37,0
„	20°	36,6
„	42,2°	35,9
„	60,5°	33,5

В табл. 60 приведены опыты Лэмба Вильсона и Чанея [522] (хлорпикрин) и Назарова [328] (хлор), исследовавших зависимость времени защитного действия слоя угля θ от температуры.

Результаты опытов, изображенные графически на рис. 73, показывают уменьшение времени защитного действия слоя по мере повышения темпе-

* Mecklenburg und Kubelka [318].

ратуры. Наибольший эффект наблюдается для хлорпикрина; для хлора величина Θ почти не зависит от температуры, что, возможно, стоит в связи с химизмом в взаимодействии хлора и угля (в особенности угля, содержа-

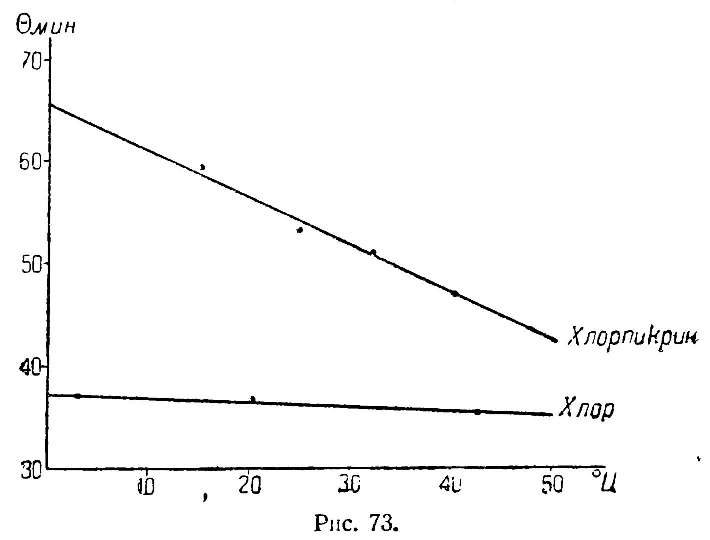


Рис. 73.

щего влагу). В обоих случаях наблюдается линейная зависимость времени защитного действия слоя угля от температуры.

91. Пример аналитического метода расчета динамической работы слоя сорбента. В табл. 61 приведены результаты исследования динамики сорбции паров хлорпикрина из тока воздуха активным углем *. По опытным данным находим константы β и μ уравнения (308), пользуясь графическим методом, изложенным в § 44.

$$\beta = 1{,}91, \quad \mu = 0{,}107$$

(уравнение применимо в интервале до $C_0 = 12{,}2 \cdot 10^{-2} \dfrac{мМ}{л}$).

Таблица 61

$v = 0{,}5 \dfrac{л}{мин.\ см^2}$, $d = 2{,}25$ *мм*, $n = 0{,}5$

$C_0 \dfrac{мМ}{л}$	$a \dfrac{мМ}{см^3}$	τ мин.
$2{,}68 \cdot 10^{-2}$	1,29	346
$5{,}17 \cdot 10^{-2}$	1,40	216
$12{,}2 \cdot 10^{-2}$	1,52	112
$23{,}1 \cdot 10^{-2}$	1,52	64,8

Согласно уравнению (309) получаем выражение для коэфициента защитного действия:

$$k = \frac{1{,}91 \cdot C_0^{\,1-0{,}107}}{v} = \frac{1{,}91}{v C_0^{\,0{,}893}} \; \frac{мин}{см}. \qquad 344$$

Аналогичным графическим путем, исходя из уравнения (317), находим константы b_0 и b уравнения (316):

$$b_0 = 0{,}855, \qquad b = -4{,}25.$$

* Опыты Мекленбурга и Кубелька. Цифровой материал получен путем соединения в одно целое результатов исследования, приведенных в виде таблиц и графиков в статье этих авторов и допущения $v = 0{,}5 \dfrac{л}{мин.\ см^2}$ и $d = 2{,}25$ *мм*.

Подставляя найденные значения констант в выражения (316) для τ и (322) для L_0, получаем:

$$\tau = 0{,}855 \cdot kd \sqrt{v} (\lg C_0 + 4{,}25), \qquad 345$$

$$L_0 = 0{,}855\, d \sqrt{v} (\lg C_0 + 4{,}68). \qquad 346$$

К написанным формулам присоединяем выражение (277) для времени защитного действия слоя:

$$\theta = kL - \tau \text{ для } L > L_0. \qquad 277$$

Пример расчета. Вычислить время защитного действия θ для слоя угля длиной $L = 5$ *см*, с площадью сечения $S = 100$ *см*^{2} для концентрации хлорпикрина $C_0 = 4 \cdot 10^{-2}$ *мМ/л*, скорости тока смеси воздуха и пара 30 *л/мин*, если слой угля состоит из зерен с диаметром $d = 1{,}5$ *мм*.

Применяя формулы (344), (345) и (346), имеем:

$$k = \frac{1{,}91}{0{,}3\,(4 \cdot 10^{-2})^{0{,}893}} = 112\,\frac{мм}{см}$$

$$\tau = 0{,}855 \cdot 112 \cdot 1{,}5 \sqrt{0{,}3}\,(-1{,}398 + 4{,}25) = 224 \text{ мин.}$$

$$L_0 = 0{,}855 \cdot 1{,}5 \cdot \sqrt{0{,}3}\,(-1{,}398 + 4{,}68) = 2{,}30 \text{ см.}$$

Из формулы (277) следует:

$$\theta = 112 \cdot L - 244 \qquad \text{для } L > 2{,}3 \text{ см.}$$

Для $L = 5$ получаем:

$$\theta = 112 \cdot 5 - 224 = 336 \text{ мин.}$$

Согласно формуле (297) динамическая активность слоя сорбента в приведенном примере составляет:

$$A_5 = C_0 \cdot v \cdot \theta = 4 \cdot 10^{-2} \cdot 0{,}3 \cdot 336 = 4{,}03\,\frac{мМ}{см^2},$$

т. е. на каждый кв. сантиметр сечения слоя сорбента приходится 4,03 *мМ* хлорпикрина, задержанного слоем до момента проскока.

Таблица 62

$n = 0{,}5$; $v' = 0{,}5\,\frac{л}{мин.\,см^2}$, $d' = 2{,}25$ *мм*

$C_0\ \frac{мМ}{л}$	L_0 *см*
$2{,}68 \cdot 10^{-2}$	4,23
$5{,}17 \cdot 10^{-2}$	4,50
$12{,}2 \cdot 10^{-2}$	5,13
$23{,}1 \cdot 10^{-2}$	5,50

92. Пример графико-аналитического метода расчета динамической работы слоя сорбента. К материалу опытов, приведенному в табл. 60, присоединяем величины длин работающих слоев, определенных графически (табл. 62) *, и строим для исходных условий $v' = 0{,}5\,\frac{л}{мин.\ см^2}$ и

* В нашем случае значения L_0 вычислены по формуле (322), так как в работе Мекленбурга и Кубелька эти величины не приведены.

$d' = 2{,}25$ *мм* графики, выражающие связь между a и C_0 (изотерма), τ' и C_0 и L_0' и C_0 (рис. 74, 75, 76).

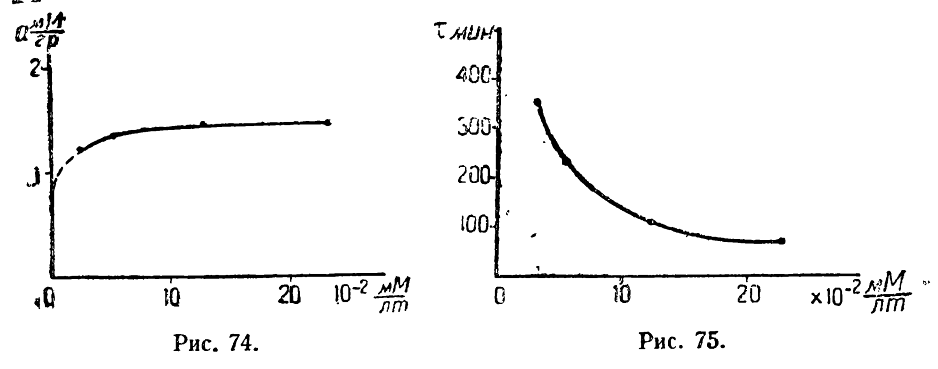


Рис. 74. Рис. 75.

Воспользуемся для примера расчета заданием предыдущего параграфа.

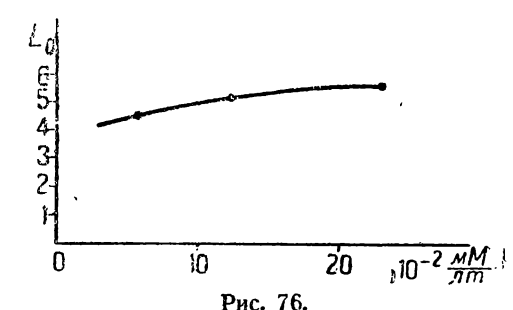


Рис. 76.

Согласно графику 74 для

$$C_0 = 4 \cdot 10^{-2}\ мМ/л$$

$$a = 1{,}35\ мМ/см^3;$$

по формуле (298а)

$$k = \frac{a}{vC_0} = \frac{1{,}35}{0{,}3 \cdot 4 \cdot 10^{-2}} = 112{,}5\ мин/см.$$

Из графика 75 находим для

$$C_0 = 4 \cdot 10^{-2}\ мМ/л$$

$$\tau' = 260\ мин.$$

По формуле (325) ($n = 0{,}5$)

$$\tau = \tau' \frac{d}{d'} \sqrt{\frac{v'}{v}} = 260\,\frac{1{,}5}{2{,}25} \sqrt{\frac{0{,}5}{0{,}3}} = 224\ мин.$$

График 76 дает для

$$C_0 = 4 \cdot 10^{-2}\ мМ/л\ \ L'_0 = 4{,}4\ см.$$

По (326)

$$L_0 = L_0' \frac{d}{d'} \sqrt{\frac{v}{v'}} = 4{,}4\,\frac{1{,}5}{2{,}25} \sqrt{\frac{0{,}3}{0{,}5}} = 2{,}27\ см.$$

Согласно уравнению (277)

$$\theta = 112{,}5 \cdot L - 224\ мин.\ для\ L > 2{,}27\ см.$$

Подставляя $L = 5$ *см*, находим $\theta = 338$ *мин.*

Таким образом результаты графического метода расчета практически совпадают с аналитическим, но первый более удобен благодаря своей простоте и отсутствию необходимости пользоваться логарифмами при вычи-

слениях. Кроме того он применим во многих других случаях, для которых зависимость τ и L_0 от концентрации не охватывается теоретическими расчетами Мекленбурга (см. § 78).

93. Распределение концентрации газа (пара) в работающем слое сорбента. В пределах работающего слоя сорбента имеет место падение концентрации газа (пара) от величины начальной концентрации C_0 до предельной величины C_1, регистрируемой аналитически. Это распределение концентрации было впервые экспериментально исследовано Шиловым, Лепинь и Вознесенским[322]. Авторы разделили слой угля на отдельные равные участки и поместили между ними измерительные приборы, позволяющие в любой момент, в частности в момент проскока для всего слоя угля, не прекращая общего тока смеси воздуха и газа, произвести определение концентрации газа в воздухе в различных местах слоя. На рис. 77 изображена одна из кривых для случая сорбции хлора из тока воздуха слоем активного угля длиной в 70 *см*. Кривая отвечает моменту проскока и соответствует концентрации хлора $C_0 = 1{,}78$ *мМ/л*, скорости воздуха на единицу сечения слоя $v = 0{,}24$ *л/мин. см²* и диаметру угольных зерен $d = 10$ *мм*. На оси абсцисс отложена длина слоя, на оси ординат — концентрация газа для различных участков слоя, выраженная в процентах от величины первоначальной концентрации. Форма кривой является весьма характерной; она указывает на резкое падение концентрации во второй половине работающего слоя, завершающееся вновь относительно более малым изменением концентрации газа с длиной в последних участках работающего слоя.

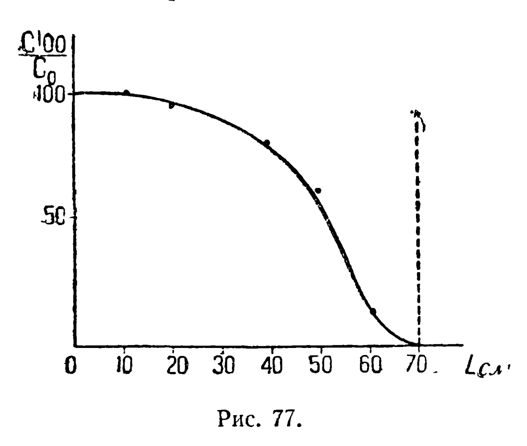


Рис. 77.

Вторая стадия поглотительного процесса характеризуется неизменной формой кривой распределения газа в работающем слое, которая в процессе работы слоя перемещается поступательно вдоль слоя сорбента со скоростью, равной скорости продвижения фронта газа (обратной величине коэфициента защитного действия).

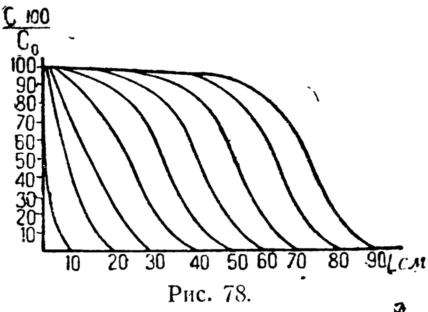


Рис. 78.

Напротив, в пределах первой стадии процесса происходит образование кривой, и ее форма непрерывно эволюционирует. На рис. 78 изображены в схематическом виде кривые распределения для различных этапов сорбционного процесса.

По истечении времени защитного действия концентрация газа (пара) за слоем сорбента непрерывно нарастает. Очевидно, что это нарастание концентрации тесно связано с формой кривой распределения и со скоростью ее поступательного перемещения. Для различных моментов сорбционного

процесса, отсчитываемых от момента проскока, концентрации газа за слоем сорбента численно будут равны ординатам кривой рис. 65, выступающим за пределы слоя, если эту кривую перемещать поступательно со скоростью $u = \frac{1}{k}$ (скорость продвижения фронта газа). Обратно, изучая нарастание концентрации газа за слоем сорбента („выходные кривые") в зависимости от времени, возможно построить кривую распределения газа, если известен коэфициент защитного действия (т. е. скорость продвижения фронта газа).

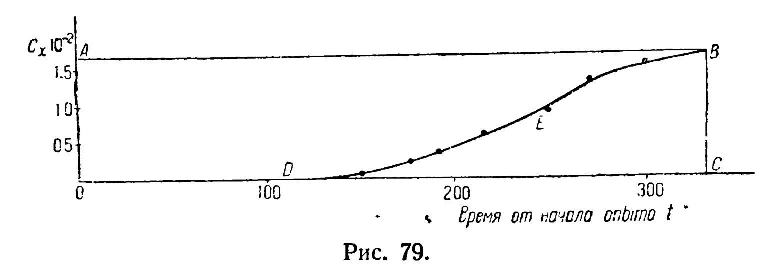


Рис. 79.

Для этого необходимо отрезки времени, отложенные на оси абсцисс выходной кривой *, заменить соответствующими отрезками длины работающего слоя l согласно соотношению **:

$$l = t' \cdot u = \frac{t'}{k}, \qquad 347$$

где u — скорость продвижения фронта газа и k — коэфициент защитного действия.

На рис. 79 изображена выходная кривая хлорпикрина в опыте сорбции для слоя угля $L = 4$ *см* и условий опыта $C_0 = 1{,}58 \cdot 10^{-2}$ *мМ/л* и $v = 0{,}5$ *л/мин. см²* (время опыта t отсчитывается от его начала). На рис. 80 по выходной кривой рис. 79 построена кривая распределения концентрации хлорпикрина в работающем слое угля, имея для рассматриваемой системы $k = 56{,}2$ *мин/см* (по опытам С. А. Торопова).

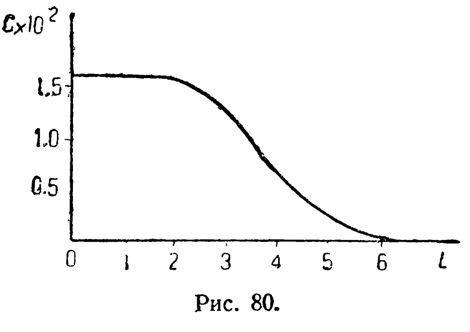


Рис. 80.

Форма выходной кривой зависит от качества сорбента и условий опыта. На рис. 81 приведены выходные кривые хлора для одинаковых условий опыта и различных углей A, B, C и D, характеризующихся различной динамической активностью (Бохарт и Адамс [315]). Условия опыта:

$$C_0 = 4{,}5 \cdot 10^{-2}\ мМ/л,\ L = 10\ см,\ S = 10{,}75\ см^2\ и\ V = 250\ см^3/мин;$$

слои углей A, B, C и D соответственно весят 23, 77, 77 и 66 *г*. Уголь A обладает наименьшей динамической активностью, примерно в 400 раз меньшей, чем уголь D.

* Условимся называть выходной кривой кривую, выражающую зависимость концентрации газа в токе воздуха за слоем сорбента от времени.

** Время t' отсчитывается начиная с момента проскока.

94. Графический метод вычисления статической активности сорбента из выходных кривых. Исследовав выходную кривую газа вплоть до начальной его концентрации, легко вычислить статическую активность сорбента, отвечающую тем же условиям опыта. В самом деле площадь прямоугольника $OABC$ (рис. 79), равная $C_0 \cdot t_0$, пропорциональна количеству газа m_0, поступающего в слой сорбента в процессе опыта (t_0 — время опыта).

$$m_0 = C_0 V \cdot t_0. \quad 348$$

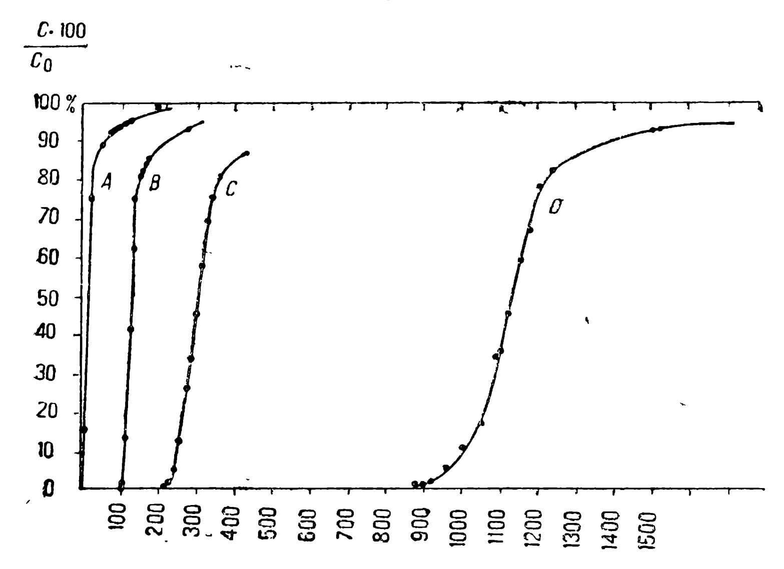


Рис. 81.

С другой стороны, площадь $OABED$ пропорциональна количеству газа m, задержанного слоем сорбента до его статического насыщения (статическая емкость слоя сорбента). Очевидно, что:

$$\frac{m}{m_0} = \frac{\text{пл. } OABED}{\text{пл. } OABC} \text{ или } m = C_0 V t_0 \frac{\text{пл. } OABED}{\text{пл. } OABC}. \quad 349$$

Измерив на графике площади $OABED$ и $OABC$, мы находим статическую емкость слоя сорбента m. Статическая активность единицы объема слоя выразится:

$$a = \frac{m}{SL}, \quad 350$$

где $S \cdot L$ — объем слоя.

В приведенных выше опытах Торопова величины

$$m_0 = C_0 V \cdot t_0 = 7{,}88 \text{ мМ};$$

$$\text{пл. } OABED = 56{,}02 \text{ см}^2 \text{ и пл. } OABC = 83{,}2 \text{ см}^2,$$

откуда находим:

$$m = 7{,}88 \; \frac{56{,}02}{83{,}2} = 5{,}22 \text{ мМ} \quad \text{и} \quad a = \frac{5{,}22}{3{,}14 \cdot 4} = 0{,}42 \text{ мМ/см}^3.$$

Вычисление статической активности по коэфициенту защитного действия дает (по 307):

$$a = kvC_0 = 56{,}2 \cdot 0{,}5 \cdot 1{,}58 \cdot 10^{-2} = 0{,}44\ мМ/см^3.$$

Совпадение величин статических активностей, полученных двумя различными методами, достаточно удовлетворительное.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 5

310. **Hantsch,** *Скорость адсорбции газообразных веществ,* „Z. Phys. Ch"., **48,** 284 (1904). 311. **Bergter,** *Течение во времени адсорбции газа древесным углем,* „Ann. der Phys.", **37,** 472 (1912). 312. **Arendt,** *О течении адсорбции во времени,* „Koll. Beich.", **7,** 212 (1915). 313. **Fieldner, Oberfell, Teagne and Lawrence,** *Методы исследования противогазов и адсорбентов,* „Ind. Eng. Ch.", **11,** 519 (1919). 314. **Oberfell and Mase,** *Автоматически компенсирующийся реометр,* „Ind. Eng. Ch.", **11,** 294 (1919). 315. **Bohart and Adams,** *О динамике сорбции хлора углем,* „J. Am. Ch. Soc.", **45,** 523 (1920). 316. **Lowry and Hulett,** *Об отношении времени защитного действия адсорбции и абсорбции,* „J. Am. Ch. Soc.", **42,** 1393 (1920). 317. **Harned,** *Скорость адсорбции паров хлорпикрина и четыреххлористого углерода углем,* „J. Am. Ch. Soc.", **42,** 372 (1920). 318. **Mecklenburg und Kubelka,** *О послойной фильтрации; к теории противогаза,* „Z. Elektroch.", **31,** 488 (1925). 319. **Putonky und Szelènyi,** *Течение во времени адсорбции смесей газов, содержащих кроме воздуха пары спирта и эфира, различными силикагелями,* „Z. Elektroch.", **34,** 805 (1928). 320. **Ponndorf und Knipping,** *Сорбция паров из тока газа твердыми сорбентами и применимость активного угля и силикагеля для аналитического улавливания небольших количеств паров из воздуха,* „Beitrage zur Klinik der Tuberkolose", **68,** 751 (1928). 321. **Киреев,** *Действие противогаза,* „Ж. хим. пром.", **5,** 27 (1928). 322. **Шилов, Лепинь и Вознесенский,** *К вопросу об адсорбции постороннего газа из тока воздуха,* „Ж. Русск. хим. общ.", **51,** 1107 (1929); „Koll. Zt.", **49,** 288 (1929). 323. **Назаров,** *К вопросу о проскоке хлора через адсорбирующий его уголь,* *„Лабораторная практика"* № 6, стр. 15 **(1929).** 324. **Isobe and Mori,** *Скорость адсорбции паров воды и бензола,* „Bull. Inst. physical chem. Res. Tokyo" (Abstacts), **2,** 92 (1929). 325. **Engel,** *Об адсорбции активными углями (исследование динамики сорбции различными углями),* „Ztschr. des. Schiess u. Sprengsstoffwesen", **24,** 451, 495 (1930). 326. **Smolczyk und Cobler,** *Химическое обнаруживание ядовитых газов в воздухе и субъективная чувствительность,* „Gasmaske" **2,** 27 (1930). 327. **Дубинин,** *К вопросу о поглощении газа из тока воздуха,* „Ж. Русск. хим. общ.", **52,** 683 (1930). 328. **Дубинин, Паршин и Пупырев,** *О времени защитного действия начальных участков слоя адсорбента,* „Ж. Русск. хим. общ.", **52,** 1947 (1930). 329. **Дубинин, Соловьев и Шилин,** *О новом методе регистрации проскока при исследовании динамической активности адсорбентов,* „Ж. Русск. хим. общ.", **52,** 1953 (1930). 330. **Мекленбург,** *К теории противогаза* II., „Ж. Русск. хим. общ.", **52,** 1723 (1930). 331. **Дубинин,** *Графико-аналитический метод расчета работы слоя сорбента.* „Ж. прикл. хим." 1932 (в печати). 332. **Дубинин, Торопов и Чмутов,** *Универсальный прибор для исследования динамической активности сорбентов.* „Ж. прикл. хим." 1932 (в печати). 333. **Putnoky und Szelényi,** *Скорость адсорбции смесей газов, содержащих помимо воздуха пары спирта и эфира различными силикагелями.* Z. Elektroch. **36,** 10 (1930).

6 ГЛАВА

АКТИВНЫЕ УГЛИ

95. Введение. Активный уголь представляет собой пористый сорбент, состоящий из углерода * и обладающий большой способностью сорбировать газообразные, парообразные и растворенные вещества. Эта способность является следствием сильно развитой удельной поверхности и соответствующего характера пористости угля, благоприятствующего капиллярной конденсации.

Уголь, образующийся в результате обугливания без доступа воздуха органических веществ, не содержащих в своем составе или в виде примеси (прибавки) некоторых неорганических элементов или соединений (например K, P, $ZnCl_2$ H_3PO_4 и т. п.), как то: древесины, углеводородов и т. п., является практически неактивным или весьма малоактивным, так как продукты сухой перегонки органического вещества (смолы, тяжелые углеводороды) забивают поры угля и сорбируются на образовавшейся поверхности угля. Кроме того удельная поверхность такого угля (угля-„сырца“) относительно невелика и часто трудно доступна для молекул газообразных и растворенных веществ. В процессе активирования угля происходит удаление веществ, сорбированных на его поверхности и заполняющих поры, увеличение и разрыхление поверхности угля, приводящее к образованию ее новых активных участков и сильному увеличению его пористости.

Эти соображения являются предварительными; в дальнейшем они будут значительно расширены при анализе процессов активирования угля и вопроса о физической природе активности угля.

Важное техническое значение имеют два основные типа активных углей: 1) угли, служащие для сорбции паров; 2) обесцвечивающие угли.

Первый тип углей имеет применение для извлечения из воздуха паров органических растворителей (бензин, спирт, эфир, ацетон и т. п.) и в противогазовом деле. В обоих случаях применяется динамический метод работы, в котором воздух, содержащий примесь паров, проходит через слой угля, оказывающий относительно небольшое сопротивление для тока воздуха. Последний фактор имеет весьма важное значение и приводит к необходимости применять угли в виде зерен, имеющих диаметр в 1 *мм* и более.

Угли, применяющиеся для сорбции паров из тока воздуха, должны обладать достаточной статической активностью и скоростью сорбции. Если остановиться на зернах угля определенного диаметра, то скорость сорбции будет тем большей, чем более легко доступна внутренняя поверхность зерен угля. Поэтому наличие крупных легко проходимых для молекул пара пор способствует увеличению скорости сорбции пара. С другой стороны, для капиллярной конденсации паров, в особенности при сорбции паров, имеющих малые концентрации (противогазовое дело), уголь должен содержать большое количество относительно мелких ультрапор, характеризую-

* Лабораторным путем возможно получить угли, состоящие практически из чистого углерода; технические угли обычно содержат в своем составе другие элементы. Мы обсудим в дальнейшем их роль в сорбционном процессе.

щихся значительной величиной диференциального объема пор (см. стр. 91)· Только при соблюдении этих условий статическая активность угля будет достаточно велика при малых концентрациях пара. Следовательно хороший уголь для сорбции паров должен иметь относительно широкие поры, „коридоры", делающие легко доступной внутреннюю поверхность зерен угля и благоприятствующие быстрому течению сорбционного процесса, и мелкие ультрапоры, разветвляющиеся во все стороны от этих широких пор („коридоров").

Второй тип углей (обесцвечивающие угли) применяется для адсорбции растворенных веществ, главным образом окрашенных примесей (например в сахарном, паточном и т. п. производствах). Так как частицы красок порой имеют весьма большие размеры, приближающиеся к размерам частиц коллоидных растворов, то обесцвечивающие угли должны иметь возможно широкие, легко доступные поры.

Малая скорость сорбции растворенных веществ по сравнению с газами и парами не допускает применения обесцвечивающих углей в виде зерен, ибо это привело бы к использованию только их наружных слоев. Обычно все технические обесцвечивающие угли представляют собою мелкий порошок.

Таким образом хороший обесцвечивающий уголь должен обладать возможно большей удельной поверхностью и возможно более крупными порами.

96. Методы получения активных углей. Методы получения активных углей целесообразно разбить на три группы:

1. Получение активного угля путем активирования предварительно обугленных органических веществ, например дерева (угля-сырца).

2. Непосредственное получение активного угля в процессе одной операции обугливания органических веществ, смешанных с активирующими прибавками (неорганическими веществами).

3. Смешанные методы, в которых уголь, полученный по второму методу дополнительно активируется газообразными веществами, либо измельченный уголь-сырец (или антрацит) замешивается со связывающими органическими веществами и активирующими прибавками, дающими в результате прокаливания активный уголь, соединяющий порошок в одно целое. Обычно полученный продукт дополнительно активируется газообразными веществами (брикетированные угли).

В дальнейшем мы рассмотрим детально каждый из методов активирования, обращая внимание на примеры установок, служащих для получения небольших количеств угля в лабораторных условиях, и на отдельные примеры типичных заводских установок.

ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВНОГО УГЛЯ ПУТЕМ АКТИВИРОВАНИЯ УГЛЯ-СЫРЦА

97. Получение угля-сырца. В качестве исходных продуктов для получения угля-сырца в технике применяются различные породы дерева, скорлупа орехов и косточки плодов.

Нагревание древесины до 170° приводит к практически полному удалению влаги, почти без выделения других газов. В интервале температур от 170 до 270° уже наблюдается частичное разложение дерева с выделением CO_2, CO, уксусной кислоты, скипидара (последнее имеет место только для

хвойных пород), при относительно малом образовании метилового спирта и смолистых веществ. При 270—280° начинается экзотермический процесс разложения древесины, связанный с образованием больших количеств смолистых веществ, метилового спирта и углеводородов и с постепенным повышением температуры внутри аппарата за счет теплоты реакции до 350—400° и выше. Прокаливание угля в пределах температур от 400 до 600° приводит к увеличению процентного содержания углерода в органической массе древесного угля и к повышению его механической прочности.

По Классону, Гейденштаму и Норлину * обугливание воздушно-сухой березовой древесины при конечной температуре обугливания в 400° и атмосферном давлении, в условии лабораторного опыта, следует уравнению:

$$\underset{\substack{\text{Древесина}\\100\%}}{2C_{42}H_{60}O_{28}} = \underset{\substack{\text{Уголь}\\34,8\%}}{3C_{16}H_{10}O_2} + \underset{24,9\%}{28H_2O} + \underset{10,9\%}{5CO_2} + \underset{4,1\%}{3CO} +$$

$$+ \underset{5,9\%}{2CH_3COOH} + \underset{1,5\%}{CH_3OH} + \underset{\substack{17,9\%}}{\overset{\substack{\text{Смола и другие}\\\text{органические}\\\text{вещества}}}{C_{23}H_{22}O_4}}.$$

Приведенные формулы древесины угля и смолы не имеют смысла химических формул, а указывают средний состав этих веществ. Цифры указывают выход в процентах соответствующих продуктов реакции.

При изменении сорта древесины или условий обугливания процесс разложения древесины будет происходить иначе. Так в приведенных опытах Классона выход смолы достигал 18%, в то время как в заводских аппаратах обычно получают около 8% по причине разложения остального количества образовавшейся смолы от соприкосновения с раскаленными стенками аппарата, в котором ведется обугливание, или с раскаленными газами и углем. Это термическое разложение смолы приводит к отложению на поверхности угля-сырца слоя неактивного углерода, имеющего кристаллическую структуру, который трудно удаляется в процессе активирования.

В табл. 63 приведены элементарные составы в процентах для различных пород древесины и получающихся из них углей (Классон).

Таблица 63

	Сосна			Ель			Береза			Бук		
	C	H	O+N	C	H	O+N	C	H	O+N	C	H	O+N
Древесина	50,9	6,1	43,0	50,2	6,1	43,7	49,9	6,1	45,0	48,7	5,9	45,4
Уголь	82,5	4,0	13,5	82,5	4,1	13,4	82,2	3,8	14,0	82,1	4,1	13,8
Выход угля	37,83			37,81			31,80			34,97		

* Klasson, Heidenstam und Norlin, Zeitschr. f. angew. Chem., XXII, 25, 1205 (1909).

Из табл. 63 следует, что хвойные породы, сосна и ель дают больший весовой выход древесного угля, чем лиственные — береза и бук. Элементарный состав образующегося древесного угля почти одинаков для приведенных пород дерева и отвечает составу $C_{16}H_{10}O_2$, т. е. на 16 атомов углерода в угле-сырце имеется 10 атомов водорода и 2 атома кислорода.

Древесный уголь сохраняет структуру и форму исходного материала и представляет собой пористое тело. Твердые сорта дерева с узкими порами дают в результате обугливания твердые угли. Напротив мягкие породы дерева дают угли мало стойкие в отношении внешних механических воздействий.

Приведем шкалу твердости дерева (по Каушу [401]).

Весьма твердое дерево: боярышник.

Твердое дерево: клен, бук, дикая вишня.

Достаточно твердое дерево: дуб, белая акация, вяз, слива.

Почти твердое дерево: бук, орешник, грушевое дерево, яблоня, каштан.

Мягкое дерево: пихта, ель, сосна, лиственница, ольха, береза, конский каштан, ясень.

Весьма мягкое дерево: липа, тополь, ветла.

Согласно лабораторным опытам Классона скорость обугливания березовой древесины при 400° в железной реторте сильно отражается на выходе угля и смолы. В табл. 64 приведены результаты опытов обугливания при атмосферном давлении.

Таблица 64

Время обугливания	Выход в процентах	
	угля	смолы
3 часа	25,51	18,00
8 „	30,85	16,91
16 „	33,18	10,10
14 суток	39,44	1,8

При быстром ведении процесса образующаяся смола успевает в большей своей части удалиться из раскаленной зоны угля и от стенок реторты; при более длительном ведении процесса часть смолы разлагается на стенках реторты и поверхности угля, давая описанный выше неактивный уголь. Кроме того медленное течение процесса приводит к относительно большему удалению кислорода в процессе обугливания в виде CO_2 по сравнению с количеством CO, что уменьшает расход угля. Более длительное обугливание увеличивает содержание углерода в угле-сырце (8 часов — 83,00%, 14 суток — 86,16%) и повышает механическую прочность угля. В табл. 65 приведены результаты опытов Коробкина*, исследовавшего твердость углей при нормальном и форсированном обугливании (400—450°). В таблице твердость выражена в относительных единицах (*кг/см*^{2}).

Заметим, что затягивание процесса обугливания, т. е. увеличение времени пребывания угля в атмосфере продуктов сухой перегонки понижает качество угля с точки зрения его дальнейшей активации. Регулятором скорости обугливания является влага, содержащаяся в угле, так как затрата тепла на процесс парообразования умеряет скорость экзотермической реакции разложения древесины, начинающейся у нагретых стенок аппарата.

* Журнал „Уральский техник" № 7—9, стр. 25 (1918).

Таблица 65

Уголь	Давление в $кг/см^2$			
	Нормальное обугливание		Форсированное обугливание	
	вдоль волокон	поперек волокон	вдоль волокон	поперек волокон
Еловый	127,0	16,2	95,0	12,1
Осиновый	113,0	12,0	95,0	11,1
Березовый	256,0	25.2	156,0	24,0
Пихтовый	74,0	12,8	64,0	9,7

В заключение мы отметим исключительную важность процесса обугливания, этой первой стадии получения активного угля, для качества окончательного продукта. Относительно невысокая температура обугливания, нормальное во времени проведение процесса, возможно равномерная температура внутри аппарата и возможно совершенное удаление продуктов сухой перегонки * являются основными требованиями к процессу обугливания. Процесс углежжения детально разобран в книге Козлова [336].

98. Получение активного угля из угля-сырца. По Чанею [341] разложение органических веществ путем нагревания при достаточно низкой температуре приводит к образованию активного угля, который сорбирует продукты сухой перегонки, образуя стойкие комплексы. Такой стабилизованный комплекс Чаней называет „первичным углем“ потому, что он является первым продуктом обугливания при низкой температуре. Многие сорта растительных и животных углей имеют, по мнению автора, этот характер; антрацит тоже может быть рассматриваем как природный первичный уголь.

Эти представления Чаней подтвердил следующим опытом: уголь красного кедра, полученный путем обугливания дерева при 800°, нагревался в бомбе при откачке газов насосом. Несмотря на то, что уголь был нагрет в процессе получения до 800°, различные вещества в парообразном состоянии (а также адсорбированные газы) начали выделяться из угля начиная с 300°, и по охлаждении конденсировались в виде кристаллических пластинок. К аналогичным выводам привели опыты Бэркера [412]. Бэркер пропускал через навеску угля-сырца из железного дерева, нагретую до 150°, ток азота, проходивший потом через поглотительную трубку с пятиокисью фосфора. После двухчасового нагревания убыль веса угля составляла 2,88%, и привес поглотительной трубки с P_2O_5 — 2,93% от веса угля. Очевидно, что это изменение веса угля отвечало удалению влаги. Вслед за окончанием первой стадии опыта температура угля была повышена до 900°, и в течение 10 мин. через трубку с углем пропускался ток азота, который по выходе из трубки с углем смешивался с кислородом и направлялся в печь для элементарного органического анализа. Таким путем являлось возможным не только установить весовое количество летучих веществ, удалявшихся из

* Весьма полезно производить удаление продуктов сухой перегонки дерева путем пропускания тока какого-либо индиферентного газа (N_2, CO) через слой обугливаемого материала, либо по возможности уменьшать соприкосновение паров углеводородов и смол с раскаленным углем, производя обугливание исходного материала в виде тонких слоев.

первичного угля при 900°, но и произвести их элементарный анализ. Уменьшение веса угля составляло 30,44%, а элементарный анализ газообразных продуктов, выделившихся из первичного угля, дал следующие цифры: углерода 38,0%, водорода 11,7% и кислорода 50,3%, что примерно отвечало 2 атомам водорода и 1 атому кислорода на 1 атом углерода.

Эти опыты дают возможность рассматривать уголь-сырец либо как продукт неполного разложения обугливаемых органических соединений, либо как уголь, содержащий сорбированные продукты сухой перегонки.

Проблема получения активного угля слагается из выбора или получения первичного угля и затем из удаления углеводородов, сорбированных углем. Это может быть достигнуто различными способами — прокаливанием угля в соответствующих условиях или разрушением сорбированных веществ действием окисляющих газов. Хотя удаление углеводородов путем окисления и действия высокой температуры и является главной задачей процесса активирования, но одновременно здесь происходит и другая очень важная реакция, а именно окисление самого первичного угля. Это окисление несомненно представляет известные выгоды: оно утончает стенки угля, расширяет уже существующие в нем пустоты и увеличивает таким образом удельную поверхность угля. Кроме того наружные выходы капиллярных трещин и пор при этой реакции становятся шире и значительно облегчают доступ газа во внутренние части кусочков угля.

1. Получение активного угля путем прокаливания угля-сырца при высокой температуре. Мы уже выяснили, что малая активность угля-сырца отчасти объясняется сорбцией на поверхности угля прочно удерживаемых тяжелых углеводородов и большим содержанием смолистых веществ (продуктов сухой перегонки), заполняющих поры угля. Осторожное прокаливание угля в интервале температур 600—900° приводит к освобождению поверхности угля от сорбированных веществ и дает активный продукт. В основе метода лежит описанное в теоретической части явление уменьшения величины сорбции по мере повышения температуры.

Повышение температуры выше 900° неблагоприятно отражается на качестве активного угля, так как содержащиеся в угле смолы и углеводороды разлагаются с образованием неактивного углерода, отлагающегося на поверхности угля. Температура выше 1200° уже приводит к прямому графитированию поверхности угля и резкому уменьшению его адсорбционной способности. В процессе описанного термического активирования не происходит увеличения удельной поверхности угля-сырца и размеров его пор, поэтому этот метод может применяться к ограниченному кругу исходных материалов. Несмотря на большое количество патентов (см. Кауш [401]) метод не нашел широкого практического применения.

2. Получение активного угля путем экстрагирования угля-сырца различными растворителями. Согласно правилу вытеснения адсорбция веществ из растворов много менее, чем из газообразного или парообразного состояния (стр. 143). Поэтому обработка угля-сырца жидкостями, хорошо растворяющими тяжелые углеводороды и смолы, приводит к десорбции, т. е. к извлечению значительной части сорбированных веществ и растворению смол, заполняющих поры угля. Повторное экстрагирование позволяет практически нацело удалить прочно удерживаемые на поверхности угля углеводороды и смолы; после высушивания угля и удаления растворителя путем прокаливания получают продукт нормальной активности.

В качестве растворителей применяются легкие углеводороды, жиры, жирные кислоты, ароматические соединения и некоторые неорганические вещества (хлористый сульфурил, селеноксихлорид). Согласно опытам, проведенным в лаборатории Всеобщей компании электричества (General Electric C°, New-York), наилучшие результаты получаются при применении в качестве растворителя селеноксихлорида (SeO_2Cl_2), являющегося прекрасным растворителем для смол.

3. *Получение активного угля путем активирования угля-сырца газообразными веществами.* Для целей активирования угля-сырца выбирают газообразные или парообразные вещества, реагирующие при повышенной температуре с веществами, сорбированными на поверхности угля-сырца или заполняющими его поры, с образованием газообразных, практически не адсорбируемых углем продуктов. Обычно газообразные вещества, активирующие уголь, реагируют также с материалом угля (углеродом), разрыхляя его поверхность и увеличивая размеры его пор. Таким путем получают продукт с значительной удельной поверхностью, не содержащий сорбированных посторонних веществ, кроме газов, входящих в состав воздуха.

По опытам Руффа и его сотрудников[356] пропускание через слой угля, нагреваемого до 1000—1200°, азота, окиси углерода, хлора, хлороводорода, паров четыреххлористого углерода, паров серы не приводит к увеличению активности угля. Напротив, водяные пары, углекислый газ, сернистый газ, аммиак и кислород (воздух) активируют уголь.

Активирование угля углекислым газом. При высокой температуре углекислый газ является окислителем; он энергично реагирует с органическими веществами и углем, отдавая кислород и переходя в окись углерода. Поэтому при соответствующей температуре он может быть применен для целей активирования.

Обычно процесс активирования сопровождается сгоранием угля (угаром) на 40—50% по реакции:

$$C + CO_2 = 2CO.$$

Эта реакция является эндотермической и требует притока тепла извне. Это обстоятельство обусловливает получение, в результате процесса активирования, однородного продукта по причине невозможности местных повышений температуры (перегревов) в слое активируемого угля, вызываемых теплотой реакции (для экзотермических процессов).

Процесс активирования угля углекислым газом был детально изучен Руффом и Бакке[383]. В качестве исходного материала для опытов служил уголь из ольхи, который был тщательно освобожден от смолистых веществ путем прокаливания при 1000° в токе водорода с периодической откачкой высоковакуумным насосом. Полученный уголь практически являлся неактивным в отношении растворенных веществ. Необходимо отметить, что активирование угля может привести к увеличению величины адсорбции растворенного вещества примерно в 50 раз, в то время как для газообразных веществ это увеличение (статической активности) не превосходит 3 раз. Причины этого явления мы обсудим в другом месте (стр. 295).

В табл. 66 приведены результаты опытов Руффа и Бакке[383], выясняющие влияние температуры активирования и продолжительности процесса на активность получаемого угля, при постоянных навеске неактивного угля (8,5 *г*) и количестве CO_2, пропущенного через слой активируемого угля

Таблица 66

Температура активирования °C	Время активирования в часах	Скорость CO_2 $\frac{л}{час}$	Угар в процентах	Активность по фенолу
930 930	6,5 2,0	1,30 4,25	47,0 44,5	24,0 22,6
880 880	7,0 2,0	1,21 4,25	42,5 20,0	24,8 19,5
830 830	6,75 2,0	1,26 4,25	14,1 16,0	17,5 15,2
780 780	7,0 2,0	1,21 4,25	8,2 3,5	10,9 4,9
Неактивированный уголь				0,4

(8,5 *л*). Активность угля выражена в граммах фенола, адсорбируемого 100 *г* угля из 1%-ного водного раствора, вычисленных согласно опытам адсорбции фенола 1 *г* угля из 100 *см*^{3} 1%-ного раствора.

Из таблицы следует, что оптимальная температура активирования при медленном токе CO_2 в 1,2—1,3 *л/час* лежит при 880°, а для форсированных опытов (скорость CO_2 4,25 *л/час*) лучшие результаты получаются при более высокой температуре. Более медленное активирование угля при одинаковых температурах и количестве затраченного активирующего газа, как правило, приводит к более активному продукту. Наибольшая достигаемая активность для ольхового угля отвечает значению 24,8, которое в 62 раза превышает активность исходного угля. При увеличении количества активирующего газа, при постоянных: исходной навеске угля сырца и скорости тока газа (т. е. при возрастающем времени активирования), наблюдается увеличение угара угля и рост активности конечного продукта. Опытный материал приведен в табл. 67; последняя строчка таблицы вновь наглядно подчеркивает выгодность более медленного ведения процесса активирования.

Предварительное прокаливание обессмоленного угля-сырца при высокой температуре перед активированием приводит к резкому снижению активности получаемого угля, несмотря на приблизительно одинаковый угар (39—48%). Кривая, приведенная на рис. 82, выражает зависимость между активностью угля из ольхи и температурой прокаливания угля в вакууме в течение 15 мин. перед активированием (Руфф и Бакке[383]). Она указывает на весьма значительное снижение активности угля по мере повышения температуры прокаливания, уменьшающейся в 16,5 раз для температуры в 2400°. Это явление объясняется графитированием угля, сопровождаю-

Таблица 67

Температура активирования 780°. Навеска угля 8,5 г

Время активирования в часах	Объем CO_2 в *л*	Скорость CO_2 $\frac{л}{час}$	Угар в процентах	Активность по фенолу
Неактивированный уголь				0,4
2,0	8,6	4,30	3,5	4,9
5,0	18,3	3,66	11,2	14.4
6,5	27,3	4,21	17,1	17,6
8,0	36,6	4,57	15,6	18,4
14,5	18,3	1,25	21,2	20,8

щимся уменьшением числа активных участков (особых мест) поверхности. Мы еще остановимся в дальнейшем на более детальном анализе этого явления.

Автор [417)] исследовал влияние условий активирования угля из сахара углекислым газом на характер пористости получаемого активного продукта. Метод активирования описан на стр. 244; результаты исследования адсорбции членов гомологического ряда нормальных одноосновных жирных кислот (пропионовой, валерьяновой и гептиловой) и иода из водных растворов * приведены в табл. 68. Как мы убедились ранее (стр. 156), ориентация адсорбционного ряда жирных кислот определяет характер пористости угля.

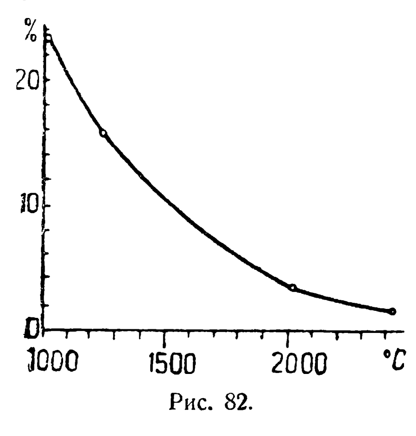


Рис. 82.

При активировании угля в течение 7,5 часа при 850° получается активный уголь с малым угаром, характеризующийся преобладанием мелких ультрапор и дающий обратный ряд Траубе при адсорбции гомологических кислот (стр. 156). Увеличение скорости CO_2 в 4 раза при той же длительности процесса (и температуре) дало активный уголь практически тождественный с углем, полученным при меньшей скорости. Этот результат объясняется относительно малой скоростью реакции между поверхностью угля и CO_2 при 850°.

Увеличение времени активирования до 31,5 и 60,5 часа привело к большему угару, способствовавшему увеличению пор угля, и дало сперва смешанный ряд Траубе (уголь активированный 31,5 часа), а для большего угара — нормальный ряд адсорбции (пропионовая $<$ валериановая $<$ гептиловая кислоты).

При 1000° углекислый газ весьма энергично реагирует с углем. Поэтому даже при относительно малых скоростях CO_2 получаются угли, дающие

* 25 $см^3$ 0,01 N водного раствора органической кислоты + 0,1 *г* угля.
25 $см^3$ 0,1 N водного раствора иода (KJ 25 *г/л*) + 0,25 *г* угля.

Таблица 68*

Температура активирования °C	Время активирования в часах	Скорость CO_2 $\frac{л}{час}$	Расход CO_2 на активирование в литрах	Угар в процентах	Величина адсорбции в процентах			
					Иод	Пропионовая к-та	Валерьяновая к-та	Гептиловая к-та
850	7,5	1,06	7,96	11,5	40,3	26,3	17,7	8,05
850	7,5	4,3	32,2	11,5	39,5	28,8	17,7	9,1
850	31,5	1,06	33,4	28,7	79,2	51,6	77,5	62,8
850	60,5	1,02	61,7	98,5	98,3	45,2	79,5	97,8
1000	8	0,438	3,51	24,1	29,1	18,1	17,6	22,1
1000	8	0,875	7,0	36,0	67,5	39,3	64,8	75,6
1000	8	1,78	14,2	55,0	85,0	44,7	75,0	91,7

смешанный ряд адсорбции органических кислот (пропионовая > валерьяновая < гептиловая кислоты). Увеличение скорости CO_2 приводит к весьма сильному возрастанию активности угля, дающего нормальный ряд Траубе. Эти опыты доказывают изменение характера пористости угля в процессе активирования.

Активирование угля водяным паром. Как и углекислый газ, водяной пар при высокой температуре является окислителем и реагирует с органическими веществами. Поэтому он может быть применен при соответствующей температуре для окисления органических веществ, сорбированных поверхностью угля и заполняющих его поры, т. е. для активирования угля.

Обычно процесс активирования сопровождается сгоранием (угаром) угля на 40—50%, согласно реакции:

$$C + H_2O = CO + H_2,$$

являющейся эндотермической и требующей притока тепла извне.

Процесс активирования угля водяным паром исследован Хёнигом[384)], характеризовавшим активность угля величиной адсорбции иода из водного раствора, выраженной в миллиэквивалентах на грамм угля при равновесной концентрации $C = 10$ *мЕ/л*. Для изучения влияния температуры на процесс активирования Хёниг помещал 50 *г* древесного угля в трубу горизонтальной электрической печи в виде слоя, ограниченного перегородками из пористого огнеупорного материала, и по достижении соответствующей температуры через слой угля пропускалось 30 *г* водяного пара в течение 3 час. Результаты исследования активности полученных углей приведены в табл. 69. Согласно опытным данным, заключающимся в табл. 69, возрастание температуры активирования (при постоянстве прочих условий) ведет к повышению активности угля до известного предела. Температура в 850° является оптимальной, и дальнейшее ее увеличение приводит к резкому падению активности угля. Снижение активности угля в интервале темпера-

* Для активирования бралась навеска в 10 *г* неактивного угля, полученного путем обугливания чистейшего препарата сахарозы. Полученный сахарный кокс был измельчен и прокален в вакууме при 750°.

Таблица 69

Температура активирования °C	Адсорбция иода $a \frac{мЕ}{г}$	$\frac{a}{a_{max}}$
600	1,90	0,27
700	2,75	0,39
800	6,17	0,87
850	7,08	1,00
900	4,79	0,68
1000	3,39	0,48
1200	1,55	0,22

тур 850—1100°, вероятно объясняется преимущественным обгаром наружных слоев зерен по причине большой скорости реакции, в связи с чем внутренние части зерен недостаточно активируются. Выше 1100° уже возможно частичное графитирование угля, связанное с уменьшением числа активных участков поверхности *.

При изменении температуры активирования изменяются также продукты реакции угля с водяным паром. Так при низкой температуре (500°) при взаимодействии угля и пара выделяется только углекислый газ; водород в эквивалентном CO_2 количестве связывается с углем. Полученный уголь неактивен. При 850° помимо углекислого газа и окиси углерода выделяются метан и водород. Получаемый уголь уже является активным (Руфф и Хольфельд[368]).

При увеличении количества пара, затраченного на активирование угля, т. е. длительности процесса, при постоянной скорости тока пара, наблюдается увеличение угара (уменьшение выхода активного угля) и возрастание активности получаемого угля. В табл. 70 приведены опыты Хӧнига по активированию водяным паром древесного угля при 850°, взятого в виде зерен с диаметром от 2 до 4 *мм*. Количество пара, затраченного для активирования, выражено в процентах от веса угля, а активность полученного угля величиной адсорбции иода 0,25 *г* угля из 0,1 *N* водного раствора (KJ 25 *г/л*) — в процентах от начальной концентрации.

Таблица 70

Процент пара от веса угля	Выход в процентах от веса угля-сырца	Адсорбция иода в процентах
26	74	24
62	52	48
72	46,4	64
100	41,8	71
130	35	77

Из таблицы следует, что увеличение угара угля (уменьшение выхода) приводит вначале к резкому возрастанию величины адсорбции, которая начиная с угара в 60% растет более медленно. На рис. 83 изображена зависимость между выходом угля, его активностью от количества пара, затраченного на активирование, согласно опытным данным, приведенным в табл. 70.

Необходимо считаться с уменьшением прочности кусочков угля при возрастании угара; с другой стороны, малые выхода угля невыгодны с экономической точки зрения. Поэтому на практике угар обычно не превышает 50—60%.

Избыток продуктов реакции активирования (CO) замедляет процесс. По опытам Руффа смесь водяного пара и окиси углерода совершенно не акти-

* Более подробно об этом см. на стр. 294.

вирует уголь*. Поэтому на практике приходится заботиться о своевременном удалении газообразных продуктов реакции из зоны активирования.

Активирование угля кислородом (воздухом). Кислород из воздуха весьма энергично окисляет органические вещества и уголь при повышенной температуре. В зависимости от величины последней могут происходить две реакции:

$$C + O_2 = CO_2,$$
$$2C + O_2 = 2CO,$$

причем при более низкой температуре (< 700°) преобладает первая реакция, а при высокой (> 700°) протекает исключительно вторая**. Обе реакции являются экзотермическими, и по причине значительного теплового эффекта процесса возможны местные повышения температуры в активируемом слое, что приводит к неоднородности активного угля. Кроме того кислород слишком энергично реагирует с углем и окисляет его в большей мере с поверхности кусочков. Несмотря на эти недостатки метод применялся в Америке и Англии для технического получения активного угля. Согласно технологическим данным оптимальная температура активирования для древесного угля лежит в пределах от 350 до 450°.

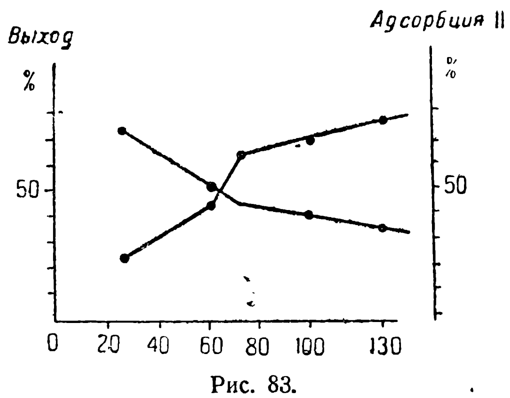


Рис. 83.

Пэдж*** активировал березовый уголь кислородом при различных температурах, лежавших в интервале от 600 до 900°, и различных количествах газа, затраченного на активирование. Для активированных углей исследовались изотермы адсорбции иода из растворов в бензине и толуоле, которые вычислялись по эмпирическому уравнению Фрейндлиха (227 а):

$$a = \beta c^{\mu}.$$

По мере увеличения угара угля константа β возрастала, что отвечало увеличению абсолютной величины адсорбции за счет возрастания адсорбирующей поверхности. Напротив, константа μ уменьшалась, и изотермы становились более выпуклыми по отношению к оси концентраций. Уменьшение константы μ в результате прогрессирующего активирования, вероятно, связано с образованием более активных особых мест поверхности, прочно связывающих адсорбируемые молекулы иода и обусловливающих относительно большую величину адсорбции иода в области малых концентраций.

Автором[417)] детально исследовано активирование угля из сахара кислородом воздуха. Для получения угля служил чистый перекристаллизованный

---

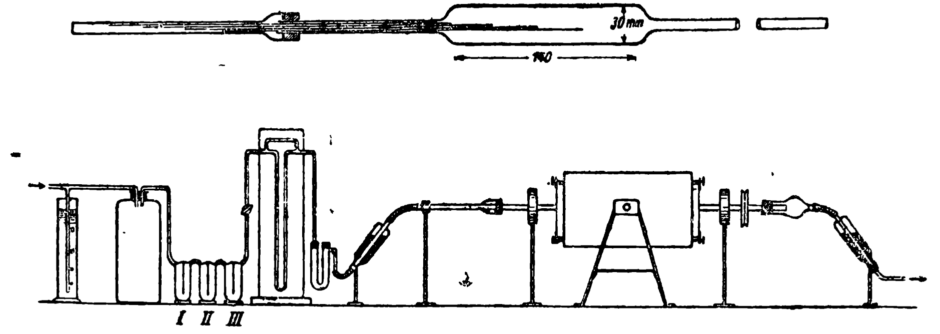
* См. далее табл. 72.

** Boudouard, „Ann. Chim.". 24, 5 (1901). Кривые приведены в работе Шилова, Шатуновской и Чмутова[279)].

*** Page, „J. Chem. Soc." (1927), стр. 1476.

препарат сахарозы (свекловичного сахара), который обугливался при температуре 500—600° в большой кварцевой чашке, нагреваемой электрической печью. Процесс обугливания сопровождался сгоранием газообразных продуктов разложения сахара, и по прекращении видимого выделения газов кокс охлаждался, измельчался в ступке и прокаливался при 750° в течение $1^1/_2$ часов в вакууме.

Активирование угля производилось в кварцевой трубке, изображенной на рис. 84, широкая часть которой находилась в электрической печи в зоне равномерной температуры. Концы трубки были укреплены в шариковых подшипниках, трубка приводилась во вращение (1 оборот в 40 сек.), достаточное для основательного перемешивания угля. Воздух, применявшийся для целей активирования, поступал во вращающуюся часть системы через ртутный затвор и проводился в широкую часть трубы, содержащей уголь, через четыре тонкие кварцевые трубочки, распределявшие газ равномерно над слоем угля, что делало возможным получать вполне однородный продукт. Детали установки и схема очищения газа понятны без описания согласно рис. 84. По окончании опыта кварцевая трубка с углем быстро вынималась из печи и закрытая с обеих сторон пробками охлаждалась на воздухе. Уголь взвешивался и сохранялся в запаянных пробирках.



Активирующий газ: Воздух I Натронная известь II $CaCl_2$ III Активный уголь
CO_2 I Отсутствует II „ „ III „ „

Рис. 84.

В табл. 71 даны условия активирования сахарных углей; через M обозначена исходная навеска угля в *г*, T — температура активирования в градусах Цельсия, t — время активирования в часах, v — скорость воздуха в *л/час*, W — объем воздуха в *л*, затраченный для активирования. Для полученных углей исследовалась адсорбция членов гомологического ряда нормальных одноосновных жирных кислот (пропионовая, валерьяновая и гептиловая кислоты), иода и щелочи из водных растворов*. Величины адсорбции выражены в процентах.

Активирование угля воздухом в исследованном интервале температур при малой затрате активирующего газа (2—4 *л* воздуха) сопровождается не-

* 25 $см^3$ 0,01 N раствора органических кислот + 0,1 *г* угля.
25 $см^3$ 0,1 N иода (KJ 25 *г/л*) + 0,25 *г* угля.
25 $см^3$ 0,025 N NaOH + 1 *г* угля.
При титровании NaOH применялся индикатор метилоранж.

Таблица 71

M	*T*	*t*	*v*	*W*	Выход в процентах	Адсорбция в процентах					№ угля
						Пропион. к-та	Валерьянов. к-та	Гептиловая к-та	Иод	NaOH	
5	500	8	0,350	2,90	93,2	11,7	6,9	5,4	36,7	7,8	1
		24	0,353	8,46	71,7	8,7	7,2	10,4	20,0	29,4	2
		50,6	0,360	18,2	34,6	8,5	13,8	19,6	22,7	50,0	3
5	600	8	2,08	16,7	54,2	11,9	9,0	10,1	24,7	—	4
		8	3,27	26,2	30,4	12,4	13,2	12,9	27,2	—	5
		2	6,0	12,0	30,0	11,4	18,5	24,1	29,1	—	6
10	850	8,25	0,[illegible]60	2,97	91,0	21,0	14,5	5,3	32,2	0	7
		4,0	0,800	3,20	92,5	9,8	4,3	3,2	24,0	0	8
		2,0	1,885	3,77	92,1	11,6	4,3	3,4	23,6	0	9
5		8	0,301	2,40	89,2	31,7	23,3	16,0	44,3	0	10
		8,17	0,604	4,39	84,0	41,1	39,1	30,5	56,3	0	11
		8,5	3,41	29,0	39,4	51,7	75,8	65,3	78,3	0	12
10	1000	8	2,96	23,7	54,4	35,1	48,6	51,4	57,2	0	13
		8	3,78	30,2	44,5	38,7	53,3	52,1	60,3	0	14

большим угаром угля (∼ 10%) и приводит к углям с обратным адсорбционным рядом органических кислот (пропионовая > валерьяновая > гептиловая) — см. угли 1, 4, 7, 8, 9, 10 и 11.

Изменение условий активирования в сторону, приводящую к большому угару угля и способствующую расширению его пор (например путем увеличения времени активирования или скорости воздуха), дает угли с нормальным адсорбционным рядом Траубе для органических кислот (пропионовая < < валерьяновая < гептиловая) — см. угли 3, 6, 13. Однако при высоких температурах (800—1000°), несмотря на большой угар (до 70%) предпочтительнее получаются угли со смешанными адсорбционными рядами (пропионовая < валерьяновая > гептиловая), указывающими на содержание в углях в относительно большом количестве мелких ультрапор (угли 12 и 14). По всей вероятности при высоких температурах кислород столь энергично реагирует с углем, что обгар зерен угля идет главным образом в их наружных слоях; молекулы кислорода в незначительной степени проникают в глубокие поры, так как успевают прореагировать в поверхностных слоях зерен угля. Эти опыты подтверждают предположение об относительном преобладании поверхностного обгара зерен угля при его активировании воздухом по сравнению с другими газами, например CO_2.

Угли, активированные при низких температурах (500—600°), содержат на своей поверхности кислый окисел *C* (стр. 166) и сорбируют щелочь. Величина сорбции щелочи возрастает по мере увеличения угара угля. Угли, активированные при 850 и 1000°, не сорбируют едкого натра.

В отличие от древесного угля, для угля из сахара оптимальная температура активирования лежит много выше, чем 400°. Из табл. 71 следует, что абсолютная величина адсорбции исследованных растворенных веществ наибольшая для углей, активированных большим количеством воздуха (20—30 *л*) при 850 и 1000° (угли 12, 13 и 14).

Общие выводы, полученные из обзора опытного материала по активированию угля углекислым газом и водяным паром, остаются справедливыми и для рассматриваемой системы. Так опыты с углями 7, 8 и 9 показывают, что наиболее активный уголь получается при длительном активировании угля, если общее количество затрачиваемого газа постоянно, и т д.

Активирование угля другими газами. По опытам Руффа и Хольфельда[368]) аммиак и сернистый газ активируют уголь при высоких температурах. Подробностей по поводу механизма реакции активирования в литературе не имеется. Вероятно аммиак и сернистый газ реагируют при высокой температуре с углеводородами и смолами, содержащимися в угле, давая мало сорбирующиеся продукты реакции, удаляющиеся из угля. Мы приводим в табл. 72 результаты активирования ольхового и кокосового угля различными газами при соответствующих оптимальных температурах.

Таблица 72

Активирующие газы	Температура активирования °C	Адсорбция фенола в процентах
Ольховый уголь (зольность 3,6%)		
Углекислый газ	850	25,0
Водяной пар	850	25,0
Водяной пар + окись углерода	1000	1,0
Смесь воздуха и азота	300	15,0
Аммиак	900	35,0
Сернистый газ	675	30,0
Смесь водорода и азота	1000	10,0
Кокосовый уголь* (зольность 0,21%)		
Углекислый газ	800	10
Водяной пар	850	30

Наиболее активные угли получаются при применении аммиака и сернистого газа в качестве активирующих газов. После активирования угля аммиаком в нем возрастает содержание водорода и азота, определяемых элементарным анализом (Руфф и Бакке[383])).

99. Изменение микропористости угля в процессе активирования газообразными веществами. Активирование угля газообразными веществами приводит не только к расширению ультрапор угля, но и к значительному изменению структуры угля, видимой в микроскоп (микропористости угля). На рис. 85 приведены микрофотографии срезов исходных материалов, служивших для получения углей, угля-сырца и продуктов его активирования газообразными веществами. Микрофотографии засняты в проходящем свете при увеличении в 200 раз; массивное вещество угля кажется белым, а поры темными (Бэркер[412])).

На рис. 85 снимок 1 изображает срез скорлупы кокосового ореха; снимок 2 — срез угля-сырца, полученного обугливанием скорлупы

* Уголь из скорлупы кокосовых орехов.

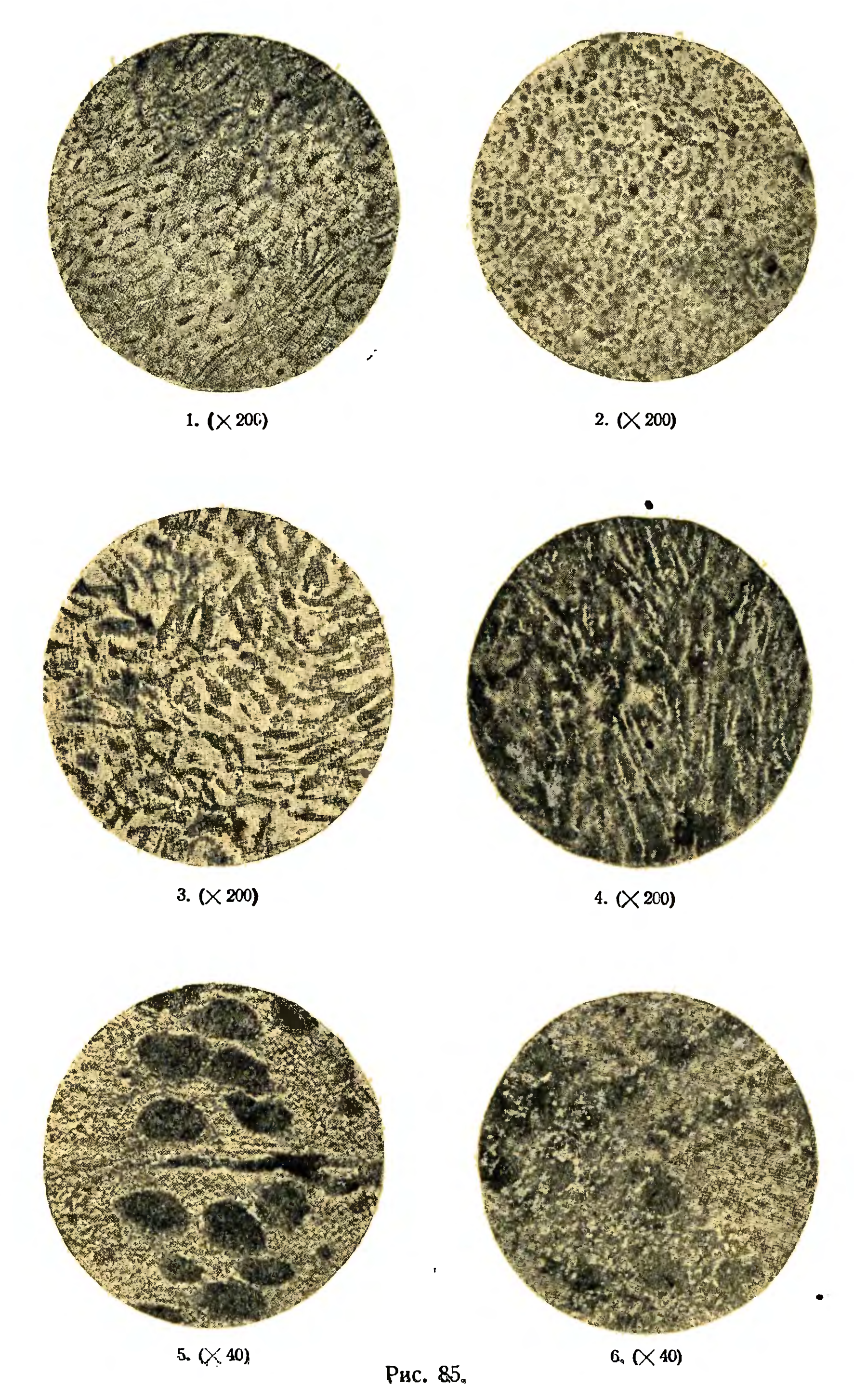

1. (×200)
2. (×200)
3. (×200)
4. (×200)
5. (×40)
6. (×40)

Рис. 85.

при 800° (уголь *А*); снимок 3 — срез угля *А*, активированного паром. Снимок 4 — срез угля *А*, активированного воздухом. Снимок 5 изображает срез угля-сырца, полученного обугливанием красного дуба (уголь *В*). Снимок 6 — срез угля *В*, активированного CO_2 (увеличение в 40 раз).

Сравнивая микрофотографии 2 и 1, мы приходим к выводу, что уголь-сырец в общем сохраняет структуру исходного материала. В процессе активирования угля газами его микропоры (т. е. поры, видимые в микроскоп) значительно расширяются (фотографии 3 и 4). Уголь-сырец, полученный из менее плотного исходного материала, имеет более крупные микропоры (снимок 5), которые весьма значительно расширяются в результате активирования (снимок 6). Заметим, что микрофотография 5 снята при увеличении в 200 раз, а 6 — только в 40 раз.

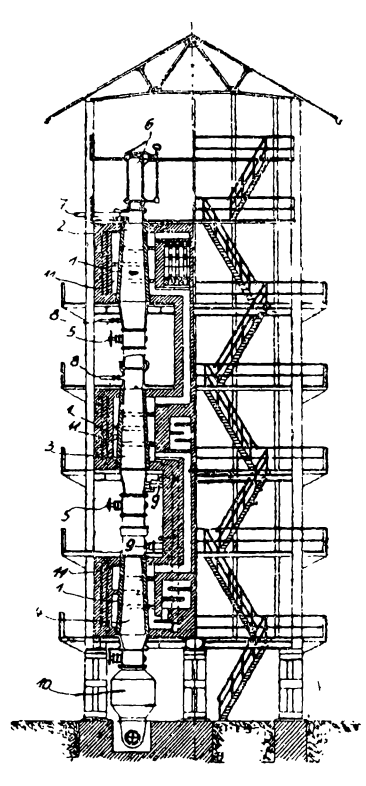


Рис. 86.

Микропоры угля делают легко доступными внутренние слои зерен угля и играют весьма большую роль в кинетике сорбции газов и паров активными углями.

100. Методы, применяющиеся в технике для активирования углей газообразными веществами. В нашу задачу не входит обзор технологических методов и аппаратуры*. Мы ограничимся описанием двух примеров технических методов активирования углей для выяснения их принципиальной стороны и идеи аппаратуры.

Одна из установок, сконструированная Зауером и служащая для активирования угля, находящегося в реторте, при помощи газов и паров, изображена на рис. 86. Аппарат состоит из трех реторт *2*, *3*, и *4*, расположенных друг над другом и разделенных задвижками *5*.

Каждая из реторт предназначена для одной из стадий процесса получения активного угля из исходного сырого материала. Реторты снабжены приспособлениями (коммуникацией) для впуска и выпуска газа или пара и окружены особыми обогревающими топочными пространствами. В нижнем топочном пространстве сжигаются газы (например генераторный газ), а горячие продукты горения проходят через верхние обогревающие протранства и создают там нужную температуру.

Верхняя реторта *2* служит для обугливания исходного материала, вводимого через загрузочное отверстие *6*. Обычно применяют дерево или торф, которые обугливаются либо в необработанном виде (сухом и сыром), либо будучи пропитаны неорганическими веществами. Продукты сухой перегонки могут быть использованы, для чего они отводятся через трубу *7*. В зависимости от обугливаемого материала, в первой реторте поддержи-

* Их описание имеется в монографиях Кауша [401] и Кухаренко, Кагакова и Красильщикова [393].

вается температура от 300 до 600°. По завершении процесса в первой реторте, открывается задвижка *5* и уголь-сырец пересыпается во вторую реторту, служащую для активирования; в освободившейся верхней реторте вновь может производиться обугливание.

В средней реторте *3* поддерживается более высокая температура, необходимая для процесса активирования (до 1200°). Активирующие газы подводятся через трубу *8*, проходят через слой угля в реторте и удаляются по трубе *9*. По окончании активирования уголь пересыпается в нижнюю реторту *4* путем открывания задвижки *5*.

В нижней реторте поддерживается наиболее высокая температура (до 1500°), и в ней активированный уголь подвергается сильному прокаливанию для удаления сорбированных газов и паров. Готовый продукт выгружается в сборник *10*, где и охлаждается без доступа воздуха.

При активировании пихтового дерева применяются кусочки дерева с размерами 2,5—5 *см*. Сухая перегонка дерева ведется при 400° и активирование при 1200° в течение 6 часов при пропускании перегретого пара. Последняя стадия длится 3 часа при температуре в реторте в 1500°. Весьма часто пользуются готовым углем-сырцом и проводят процесс в одной реторте, осуществляя две последние стадии. Часто третья стадия опускается вовсе.

Описанный метод активирования угля в реторте имеет целый ряд существенных недостатков:

1. Нагревание содержимого реторты производится извне, поэтому наиболее высокую температуру имеют слои угля, непосредственно примыкающие к стенкам реторты. В связи с эндотермическим характером реакции активирования и плохой теплопроводностью угля, температура в середине реторты значительно отличается от температуры угля у стенок реторты, что приводит к неоднородному продукту активирования (Зауер).

2. Практически невозможно осуществить равномерный ток активирующего газа для всего сечения слоя угля. Газ проходит преимущественно по путям с наименьшим сопротивлением, вызывая наибольшее сгорание угля по пути своего следования, что ведет к еще большему уменьшению сопротивления этого пути для прохождения газа, что увеличивает неоднородность активирования в различных местах реторты. С другой стороны, в наиболее нагретых зонах реторты также происходит усиленное сгорание угля, вызывающее уменьшение сопротивления слоя для прохождения газа и т. д.

В результате этих причин получается уголь весьма неоднородный по своей активности и с относительно малым выходом. Практически однородный продукт возможно получить путем активирования более или менее раздробленного угля, подвешенного (суспендированного) в токе активирующего газа при соответствующей температуре. Суспендированное состояние зернышек угля может быть осуществлено в вертикальном токе (снизу вверх) активирующего газа или при помощи механических приспособлений, причем проактивированные зернышки угля могут отделяться благодаря разнице в удельных весах активированного и неактивированного углей.

На рис. 87 изображен чертеж установки, сконструированной Поттсом*. Измельченный уголь-сырец проводится через резервуар *1* в жолоб *2*, откуда уголь выбрасывается струей пара из инжектора *3* в камеру для активиро-

* H. Potts (компания Норит), „International Sugar Journal", стр. 280 (1925).

вания *4*. Камера *4* обогревается не только снаружи, но и при помощи системы трубок из огнеупорного материала, расположенных внутри камеры, по которым пропускаются горячие газы. У входа в камеру для активирования уголь-сырец встречается со струями газов, подводимых форсунками *6* и *6'*

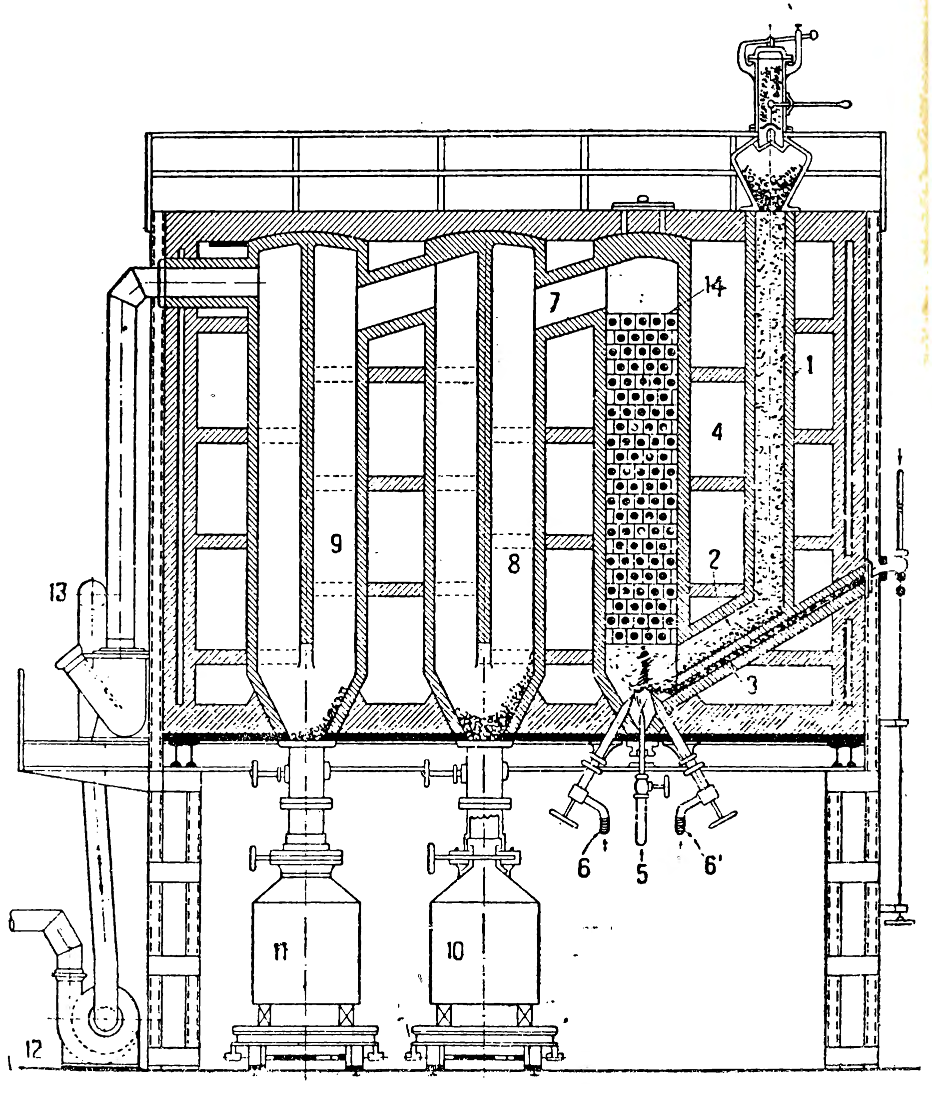


Рис. 87.

(смесь горючих газов или жидкое топливо) и *5* (пар). Ток газов регулируется таким образом, чтобы поддерживать материал в суспендированном состоянии в течение времени, достаточного для активирования. В дальнейшем газы и активированный уголь отводятся при помощи эксгаустора *12* через канал *7* в камеры для оседания *8* и *9* и сборник пыли *13*; неактивированный материал как более плотный остается в камере *4*. Зернышки

активированного угля собираются в камерах *8*, *9* и отводятся в сборники *10* и *11* для охлаждения без доступа воздуха. Описанным методом возможно получать как порошкообразные угли для обесцвечивающих целей, так и угли в виде зернышек, применяющиеся для сорбции газов и паров. Эти угли, имеющие общее название „Супра-норит", обладают исключительными адсорбционными свойствами и резко выделяются среди углей, полученных другими методами; мы обсудим в § 121 результаты исследования адсорбционной способности углей Супра-норит.

101. Другие методы активирования угля-сырца. Многие неорганические вещества, главным образом окислители, реагируют с углем при высокой температуре и поэтому могут быть применены для целей активирования. Обычно уголь смачивается или пропитывается раствором избранного вещества, далее отделяется от раствора, высушивается и прокаливается при соответствующей температуре без доступа воздуха. В качестве окислителей могут применяться соли, разлагающиеся при прокаливании с выделением газов, реагирующих с углем (CO_2, O_2), например карбонаты, сульфаты, нитраты и т. п., а также кислоты-окислители, например HNO_3, H_3PO_4 и т. п.

Руфф и Бакке[383] смешивали обессмоленный уголь (см. на стр. 238) с различными количествами карбонатов и прокаливали смесь при различных температурах в токе инертного газа (азота). После прокаливания уголь обрабатывался соляной кислотой, промывался водой и высушивался при 300° в вакууме. Активность полученных углей измерялась по фенолу (стр. 239). Результаты опытов приведены в табл. 73.

Таблица 73

Прибавка	В процентах от веса угля	Температура прокаливания °C	Время прокаливания	Убыль веса смеси в *г*	Активность по фенолу
	Исходный неактивный уголь				0,4
Na_2CO_3	22	800	3,5 часа	0,78	2,5
„	22	950	3,5 „	1,0	2,8
„	22	1100	3,5 „	1,1	2,5
$CaCO_3$	10	750	2 „	0,6	2,0
„	10	850	2 „	0,6	1,8
„	10	950	2 „	0,7	2,2
„	10	850	2 „	0,7	1,6
„	20	850	2 „	1,0	2,2
„	50	850	3 „	2,0	3,5

Из таблицы следует, что температура прокаливания (активирования) имела малое влияние на активность полученных углей, которая несколько возрастала при увеличении количества карбоната. Несмотря на то, что некоторое активирование угля несомненно имело место, абсолютная величина активности (2—3,5%) весьма мала по сравнению с той (25—30%), которая получается у того же угля, активированного описанными выше методами.

Автор[394] применял в качестве окислителя азотную кислоту. Древесный уголь-сырец смачивался 4 *N* азотной кислотой и через несколько часов

Таблица 74

Уголь	Равновесная концентрация $\frac{мE}{л}$	Адсорбция в процентах
Кровяной уголь	23,8	73,0
Карборафин	25,5	74,5
Норит	26,2	73,8
Супра-норит	16,7	83,4
Уголь 1	65,0	35,0
„ 2	28,9	71,0

избыток кислоты удалялся кратковременным промыванием угля водой. После высушивания уголь прокаливался в течение 30 мин. в закрытом тигле при 850° (уголь 1). Путем последовательной повторной обработки угля 1 получен уголь 2. В табл. 74 приведены опыты адсорбции иода как полученными углями, так и углями, применяющимися в технике (согласно опытам Хӧнига [384]). Величины адсорбции иода из водного 0,1 *N* раствора (KJ 25 *г/л*) выражены в процентах; они отвечают 0,25 *г* угля на 25 *см*³ раствора. Время опытов 1 час.

Из таблицы следует, что активность двукратно обработанного угля весьма близка к активности углей, применяемых в технике. Таким образом адсорбированная углем азотная кислота реагирует при прокаливании угля с веществами, сорбированными углем и его поверхностью, давая продукт удовлетворительной активности.

102. Активирование газообразными веществами других углей (помимо древесного) и саж. Ближе всех к древесным углям стоят торфяной кокс и полукокс из бурых углей. Руфф и Бакке [383] исследовали активирование углекислотой технического полукокса (Grudekoks), полученного из бурого угля, и кроме того получали угли путем коксования различных бурых углей. Оказалось, что наименее пригодны для активирования те угли, которые в наибольшей степени спекались при коксовании. Недостатком бурых углей является их высокая зольность. Эта зола не влияет на активность получаемого угля, но является балластом. Для активирования применялись различные исходные угли в мелко измельченном виде. Существенно важным для активирования являлось возможно высокое измельчение исходного продукта по причине относительно малой пористости каменных углей. Исходными являлись следующие угли:

Уголь 1. Технический полукокс, измельченный и обессмоленный прокаливанием при 1000°. Зольность 19,3%.

Уголь 2. Остатки каменного угля при гидрировании по способу Бергиуса, прокаленные при 900—1000° и измельченные. Уголь неактивен. Зольность 80,5%.

Уголь 3. Английский антрацит, весьма совершенно измельченный и подвергнутый сухой перегонке при 1000°. Зольность 3,9%.

Уголь 4. Обычный заводской кокс или газовый кокс (Hüttenkoks), подвергнутый коксованию при 1300° в течение 10—12 час. (средняя длительность промышленного коксования), мелко измельченный. Зольность 8,5%.

Уголь 5. Ретортный графит, измельченный. Температура прокаливания 1500°.

Уголь 6. Графит Эчесона, измельченный в высокой степени. Температура прокаливания 2000°.

Все исходные угли являлись практически неактивными и в большей или меньшей степени содержали углерод в кристаллическом состоянии. Степень

графитирования углей возрастала от 1-го к 6-му. Условия активирования углей и активность по фенолу полученных продуктов приведены в табл. 75.

Таблица 75

Активирование CO_2 навески угля в 5 г

Исходный уголь	Температура активиров. в °C	Время активиров. в часах	CO_2 в л	Угар в процентах	Активность по фенолу в процентах	Обозначение угля
1	900	3,2	5,1	46,0	14,0	I
2	1000	2,25	5,0	41,2	13,0*	II
3	900—950	3,5	5,05	16,5	10,0	III
3	950—1000	2,0	5,35	20,0	10,0	IIIa
4	1000	3,1	5,1	10,0	$< 0,4$	IV
5	1000	3,3	5,9	8,0	$< 0,4$	V
6	1000	3,2	5,25	10,0	$< 0,4$	VI

Из таблицы следует, что полукокс 1 и антрацит 3 могут быть активированы в удовлетворительной степени при условии достаточно совершенного измельчения. Однако активность получаемых углей на 40—50% меньшая, чем для древесных. Газовый кокс 4 практически не активируется даже в том случае, если он весьма хорошо измельчен. Причиной является слишком высокая температура и большая длительность промышленного коксования, вызывающие значительное графитирование кокса. Каменные угли, коксовавшиеся при низкой температуре, активируются в удовлетворительной степени. Графиты 5 и 6 практически не поддаются активированию.

Сажи обычно получаются при сгорании газообразных или жидких органических веществ при недостатке воздуха. Они содержат мало золы и характеризуются относительно высоким содержанием углерода. Промышленные сажи либо содержат слишком много смолы, либо были слишком высоко нагреты в процессе получения, так что показывают на рентгенограммах сильно выраженную графитовую структуру. Руфф и Бакке [383)] получали сажи для целей активирования путем сжигания под медной чашкой, охлаждаемой водой, ацетилена, бензола и стеарина в условиях, благоприятствующих образованию большого количества копоти. Последняя осаждалась на дне чашки и периодически счищалась. Полученные сажи прокаливались в вакууме при 900—1000° и в дальнейшем активировались углекислотой. Неактивированные сажи имели заметную активность по фенолу. Активность сажи из бензола равнялась 2,0%, соответственно для сажи из стеарина 3,5% и ацетилена 2,5%. Для сравнения авторы активировали технический образец сажи из смолы, нагревавшийся в процессе получения до 1300—1400°. Условия активирования и активность полученных продуктов по фенолу приведены в табл. 76.

Согласно опытному материалу, приведенному в табл. 76, температура предварительного (перед активированием) прокаливания сажи имеет весьма большое влияние на активность получаемой сажи. Сравнивая сажи 1, 4,

* Пересчитано на беззольный уголь.

Таблица 76

Активирование навесок в 3 г различных саж

Исходная сажа, полученная из:	Температура предварительного прокаливания в °С	Температура активиров. в °С	Время активиров. в часах	CO_2 в *л*	Угар в процентах	Активность по фенолу	Обозначение угля
Бензола . .	800	900	2	3,2	15,0	10,5	1
„ . .	800	950	2	3,2	30,0	21,0	2
„ . .	1000	800	2	3,1	1,6	2,0	3
„ . .	1000	900	2	3,2	13,3	8,0	4
„ . .	1000	950	2	3,15	25,0	20,0	5
„ . .	1500	950	2	3,3	10,0	4,8	6
Стеарина .	800	900	1,3	3,15	12,5	12,5	7
„ . .	1000	900	2	3,2	12,0	10,0	8
„ .	1000	950	2	3,1	28,0	21,0	9
Ацетилена .	1000	950	2	3,1	28,0	19,5	10
Окиси углерода . .	—	1000	1,3	3,44	55,0	7,2	11
Смолы . .	1300—1400	1000	3,0	3,36	14,0	2,0	12

6 и 12, активирование которых велось примерно в одинаковых условиях, мы находим резкое падение активности по мере повышения температуры предварительного прокаливания, несмотря на малые различия в величинах угара. По мере повышения температуры активирования сажи, прокаленной при одних и тех же условиях, возрастает угар и увеличивается активность (1 и 2; 3, 4 и 5; 8 и 9), причем для получения одинакового качества активного продукта температура активирования должна быть тем выше, чем выше была температура предварительного прокаливания.

Авторы делают вывод, что происхождение сажи из соединений алифатического или ароматического ряда, насыщенных (стеариновая кислота) или ненасыщенных (ацетилен), не оказывает влияния на активность. Этим опровергается точка зрения Хьюлетта[365)], по которой активный уголь является продуктом распада ненасыщенных углеводородов при низкой температуре.

Авторы получили также сажу из окиси углерода согласно реакции $2CO = C + CO_2$, происходящей при 450° в присутствии железа как катализатора. После промывания соляной кислотой, водой и высушивания содержание железа в саже было менее $3^0/_0$. Полученная сажа имела активность по фенолу, равную $7^0/_0$, которая практически не изменялась в процессе активирования, несмотря на угар в $55^0/_0$ (см. уголь 11). Возможно предполагать, что углекислый газ, являющийся продуктом реакции получения сажи, действовал активирующим образом в момент своего образования. Рентгенографические исследования указывают на мелкокристаллическую структуру углерода из сажи; вероятно этой причиной и объясняется относительно малая величина предельной активности сажи.

Таким образом уголь (сажа), получаемый путем разложения органических веществ при низкой температуре, может быть активирован и иметь достаточную активность. Напротив высокая температура разложения (или

прокаливания) органического вещества приводит к неактивирующимся продуктам.

103. Непосредственное получение активного угля путем обугливания органических веществ, смешанных с активирующими прибавками. Мы уже выяснили, что обугливание органических веществ (например древесины, торфа, сахара и т. п.) приводит к мало активным, порой практически неактивным углям. По Чанею[343], в результате обугливания органического вещества при достаточно низкой температуре образуется активный уголь, который, сорбируя продукты обугливания — углеводороды и смолы, образует стойкий комплекс — первичный уголь. В результате удаления сорбированных веществ, в процессе активирования первичного угля, получают активный уголь.

Эта задача активирования может быть выполнена иными путями, чем уже рассмотренные нами. Так, теоретически возможно подобрать такие прибавки к органическому веществу, которые бы реагировали с сильно сорбируемыми продуктами сухой перегонки, переводя их в вещества, легко удаляющиеся с поверхности образовавшегося активного угля, либо сами бы сорбировались в большей степени, защищая активные участки поверхности. В последнем случае предполагается, что после прокаливания и охлаждения угля прибавки легко удалимы путем промывания водой или растворами кислот, щелочей и т. п. В качестве прибавок обычно применяют неорганические вещества — кислоты (например HCl, H_2SO_4, H_3PO_4 и т. п.), щелочи (KOH, $NaOH$, $Ca(OH)_2$ и т. п.) и соли (K_2CO_3, Na_2CO_3, $CaCO_3$, $MgCl_2$, $ZnCl_2$, $CaHPO_4$ и т. п.). Эти прибавки в большинстве случаев оказывают специфическое действие, приводящее помимо защиты образовавшихся активных участков поверхности к большому развитию сорбирующей поверхности угля.

Мы будем различать два случая при получении активных углей: в первом исходный органический материал не обладает первичной пористой структурой, которую имеет например древесина, скорлупа, зерна орехов и т. п., либо она разрушается в результате плавления или растворения вещества. Сюда следует отнести все примеры получения активных углей, в которых исходные вещества находятся в растворе (например патока, кровь и т. п.). Во втором случае исходное вещество сохраняет в процессе обугливания свою первоначальную структуру, принимаемую образующимся активным углем.

Мы попытаемся обсудить ряд факторов, играющих важную роль в процессе образования активного угля:

1. Неорганическая прибавка может являться остовом для отложения активного углерода, который способствует образованию высокопористого продукта с большой удельной поверхностью. Так при обугливании сахара получается плотный кокс с ничтожной пористостью. Смешивая раствор сахара и углекислого калия и подвергая смесь выпариванию и обугливанию, мы получаем продукт, в котором равномерно распределено неорганическое вещество. После выщелачивания соли путем обработки кислотой и водой получается пористый уголь с достаточно развитой поверхностью. Заметим, что газы, выделявшиеся при прокаливании соли, также способствовали разрыхлению образовавшегося угля.

2. Горячие концентрированные растворы некоторых солей (например $ZnCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$) действуют растворяюще на целлюлозу так же, как

растворы щелочей на лигнин и клетчатку. Из образовавшихся растворов при дальнейшем повышении температуры выделяется аморфный углерод в весьма высокой степени измельчения с большой удельной поверхностью. При этом присутствие неорганических веществ (в растворе или плаве) мешает отложению на поверхности частиц угля неактивного углерода, образующегося при разложении продуктов сухой перегонки.

3. Исходное вещество или продукты его распада могут образовать соединения с прибавленным неорганическим веществом. Распад этих соединений в процессе обугливания может создать структуру, свойственную активному углю.

4. При высокой температуре неорганические прибавки могут вступать в химическое взаимодействие с поверхностью угля, разрыхляя ее и освобождая ее от сорбированных продуктов разложения органического вещества. С другой стороны, прибавки, находящиеся в самой массе угля, разлагаются при прокаливании с образованием газов, могущих реагировать в момент выделения с поверхностью угля ($NaOH$, $KOH \longrightarrow H_2O$; Na_2CO_3, $KaCO_3 \longrightarrow CO_2$; Na_2SO_4, $NaNO_3$, $HNO_3 \longrightarrow O$ и т. д.).

5. Некоторые неорганические прибавки обладают сильным дегидратирующим действием (H_2SO_4, H_3PO_4) и вызывают образование угля при весьма низкой температуре, причем выделяется аморфный углерод, характеризующийся наибольшей активностью.

6. Если обугливание органического вещества в смеси с неорганической прибавкой ведется в присутствии воздуха, то следует считаться с активирующим действием последнего, так как пропитанные щелочами или карбонатами угли весьма легко окисляются и даже самовозгораются при 130—160° (Хербст [528]).

Во всех случаях после прокаливания продукта обугливания смеси органического вещества и неорганической прибавки следует выщелачивание из угля избытка неорганического вещества, обычно путем обработки разбавленными кислотами (HCl) и промывания водой.

Переходя к анализу экспериментальных работ по получению углей, мы остановимся вначале на обсуждении результатов работы Берля и Буркхардта [414], — исследовавших наиболее простые случаи получения активных углей путем термического разложения индивидуальных в химическом смысле органических веществ, содержащих в своем составе атомы различных элементов.

104. Получение активных углей термическим разложением различных органических соединений. Органические вещества, содержащие в своем составе углерод и водород или углерод, водород и кислород, дают в результате термического разложения неактивный уголь (углеводороды, углеводы и т. д.). Берль и Буркхардт [414] исходили из органических соединений, имеющих в своем составе атомы S, металлов и некоторые радикалы, и старались выяснить, какие атомы или группы атомов благоприятствуют образованию активного угля при разложении органических веществ путем нагревания. Обугливание веществ производилось в стальном тигле ($h = 23$ *см*, $d = 7$ *см*), хорошо закрывающемся крышкой, температура которого поддерживалась при 1000°. Исходное вещество вносилось в тигель малыми порциями. По завершении обугливания всей порции вещества образовавшийся уголь высыпался в воду, кипятился с водой и разбавленной соляной кислотой, высушивался и прокаливался при 800° без доступа воздуха. Предварительными

опытами было доказано, что при полном отсутствии воздуха, нагревание угля до 1100° не влияет на его активность.

Для полученных углей определялась величина адсорбции краски метиленовой голубой из водного раствора при равновесной концентрации 1000 *мг/л*. Величина адсорбции выражалась числом миллиграммов краски, сорбированных 1 *г* угля, и по мнению авторов это число выражало удельную поверхность 1 *г* угля в квадратных метрах *. Параллельно определялось повышение температуры при смачивании угля бензолом в стандартных условиях опыта. В качестве калориметра служила стеклянная пробирка с диаметром в 2,5 *см*, помещенная в стаканчик, наполненный ватой. В пробирку наливалось 10 $см^3$ бензола и прибавлялось 1,5 *г* угля; записывалось максимальное повышение температуры Δt, наблюдаемое по термометру с делениями на 0,1°, который одновременно служил мешалкой. Очевидно, что при постоянных условиях опыта величина Δt практически пропорциональна интегральной теплоте смачивания.

В качестве исходных продуктов для получения углей служили различные алифатические и ароматические соединения, содержавшие в своем составе атомы K или Na, S и некоторые радикалы. Для сравнения авторы получали активный уголь из обугленного торфа, пропитанного различными солями, который прокаливался в описанных условиях. Результаты опытов и данные адсорбции для одного из лучших образцов технических активных углей — сорбоида фирмы Маннхейм-Вальдорф — приведены в табл. 77, в которой через *а мг/г* выражена адсорбция метиленовой голубой для равновесной концентрации 1000 *мг/л*, Δt — максимальное повышение температуры в опыте смачивания и Δ — гравиметрический удельный вес угля (вес 1 $см^3$ порошка угля в граммах).

В табл. 77 угли расположены по возрастающей величине адсорбции метиленовой голубой. В первой половине таблицы (угли 1—10) располагаются угли, полученные из соединений натрия, характеризующиеся небольшой активностью от 124 до 223 *мг/г*. Напротив, соединения калия приводят к более активным углям [за немногими исключениями (11, 12 и 15)], обладающим активностью от 420 до 837 *мг/г*. Таким образом присутствие калия в молекуле соединения способствует образованию угля с сильно развитой поверхностью. По мере увеличения числа атомов углерода в молекуле, приходящихся на 1 атом калия, активность углей возрастает (ср. угли 13, 15 и 22).

Введение в молекулу соединения помимо калия сульфогруппы еще в большей степени повышает активность угля, образующегося при термическом разложении соединения. Наиболее активные из полученных углей (28—34) отвечают калийным солям сульфокислот, для которых величина адсорбции заключается в пределах от 876 до 1080 *мг/г*. Напротив, натриевые соли сульфокислот (6,9) дают угли столь же мало активные, как и вообще угли, полученные из натриевых соединений (1—10). Как правило, замена K на Na в органических соединениях вызывает резкое понижение качества угля, образующегося при разложении этих соединений (ср. угли

* Авторы пользовались результатами опытов Панета и Раду [300], показавших, что каждый кв. метр поверхности порошка алмаза адсорбирует из водного раствора 1 *мг* метиленовой голубой. Мы не можем согласиться с произвольным переносом этих соотношений на активный уголь по причине условности вопроса и ряда осложняющих моментов (гидролитическая адсорбция и т. д.)

Таблица 77

№ угля	Исходное вещество	Химическая формула	$a\ \frac{мг}{г}$	Δt	$\frac{a}{\Delta t}$	$\Delta\ \frac{г}{см^3}$
1	Нафталят натрия	$C_{10}H_7ONa$	124	3,0	42	0,2
2	Антраниловокислый натрий	$C_6H_4(COONa)NH_2$	124	3,0	42	0,2
3	Муравьинокислый натрий	$HCOONa$	223	3,4	66	0,1
4	Уксуснокислый натрий	CH_3COONa	223	3,4	66	0,1
5	Бензойнокислый натрий	C_6H_5COONa	223	3,4	66	0,1
6	Нафталиносульфокислый натрий	$C_{10}H_7SO_3Na$	223	3,4	66	0,1
7	Фенолят натрия	C_6H_5ONa	223	3,4	66	0,2
8	Ализариннатрий	$C_6H_4(CO)_2C_6H_2(ONa)_2$	223	3,4	66	0,2
9	Антрахинонмоносульфокислый натрий	$C_6H_4(CO)_2C_6H_3SO_3Na$	223	3,4	66	0,2
10	Фталевокислый натрий	$C_6H_4(COONa)_2$	223	3,4	66	0,2
11	Нафталят калия	$C_{10}H_7OK$	223	3,4	66	0,2
12	Антраниловокислый калий	$C_6H_4(COOK)NH_2$	223	3,4	66	0,1
13	Муравьинокислый калий	$HCOOK$	300	5,0	60	0,1
14	Торфяной уголь. активир. KOH	—	300	4,8	62	0,25
15	Уксуснокислый калий	CH_3COOK	364	6,0	61	0,1
16	Нафталят калия + K_2SO_4	—	364	6,0	61	0,2
17	Торфяной уголь, активир. K_2S	—	418	6,7	62	0,2
18	Торфяной уголь активир. S	—	418	6,7	62	0,2
19	Торфяной уголь активир. SO_2	—	418	6,7	62	0,2
20	Фенолят калия	C_6H_5OK	418	7,0	60	0,2
21	Нафталят калия + K_2S	—	462	7,5	62	0,2
22	Бензойнокислый калий	C_6H_5COOK	499	8,0	63	0,2
23	Фталевокислый калий	$C_6H_4(COOK)_2$	499	8,0	63	0,2
24	Фенолят калия из смолы бурого угля	—	499	8,0	63	0,1
25	Сульфаниловокислый калий	$C_6H_4NH_2SO_3K$	532	8,5	63	0,1
26	Сорбоид (активный уголь)	—	649	10,8	60	0,25
27	Ализаринкалий	$C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OK)_2$	837	12,6	66	0,1
28	Бензолсульфокислый калий	$C_6H_5SO_3K$	858	12,7	68	0,1
29	Антрахинонсульфокислый калий	$C_6H_4(CO)_2C_6H_3SO_3K$	876	12,7	69	0,1
30	Нафталинмоносульфокислый калий	$C_{10}H_7SO_3K$	938	14,0	67	0,17
31	1-нафтол-8-сульфокислый калий	$C_{10}H_6(OH)SO_3K$	938	14,0	67	0,15
32	1-нафтол-3,6-дисульфокислый калий	$C_{10}H_5(OH)(SO_3K)_2$	938	14,0	67	0,15
33	1-нафтиламин-4,6,8-трисульфокислый калий	$C_{10}H_4(NH_2)(SO_3K)_3$	939	14,0	67	0,15
34	Нафталинодисульфокислый калий	$C_{10}H_6(SO_3K)_2$	1080	14,5	74	0,10

3 и 13, 4 и 15, 5 и 22, 1 и 11, 7 и 20, 8 и 27, 2 и 12, 9 и 29, 10 и 23). Замечательно, что активность углей, происходящих из натриевых соединений (за исключением 1 и 2), практически одинакова (3—10).

Присутствие аминогруппы наряду с сульфогруппой в органическом соединении ведет к понижению активности угля (ср. угли 2 и 5, 25 и 28). Гидроксильная группа повидимому не оказывает влияния (30 и 31).

Опыты авторов показывают, что прибавление к органическому веществу, соединения, содержащего серу, ведет к повышению активности продукта совместного обугливания. Так активность угля 11 из нафталята калия равна 223 *мг/г*; прибавление сернистого калия перед обугливанием приводит к углю 21 с активностью 462 *мг/г*. Прибавка K_2SO_4 в таких же условиях повышает активность до 364 *мг/г* (уголь 16).

Авторы пытались также активировать тщательно измельченный торфяной уголь с исходной активностью $a = 210$ *мг/г*, пропитывая его различными солями и прокаливая в описанных условиях. Применение в качестве прибавки поташа незначительно повысило активность угля (до 300 *мг/г*); больший эффект получен для K_2S (уголь 17). Угли 18 и 19 получены при пропускании паров S и SO_2 над раскаленным углем. Нам кажется, что опыты с готовым торфяным углем мало соответствуют идее работы, так как более интересно было бы выяснить влияние прибавок, примешиваемых к органическому веществу до обугливания. Из практики известно, что углекислый калий, будучи прибавлен к раствору патоки или крови ($\sim 20^0/_0$), приводит к высокоактивному углю, получаемому путем выпаривания раствора и обугливания остатка. Напротив, более дешевый углекислый натрий не дает удовлетворительного качества угля в аналогичных условиях. Весьма возможно, что углекислый калий реагирует при нагревании с органическими веществами, давая соединения, содержащие калий. Разложение последних при более высокой температуре и дает высокоактивный продукт. Таким путем было бы возможно объяснить активирующее действие калийных солей в свете работы Берля и Буркхардта.

Опыты авторов приводят к приближенному соотношению между величиной адсорбции метиленовой голубой и повышением температуры в опытах смачивания. За исключением некоторых малоактивных (1, 2) и высокоактивных (34) углей наблюдается прямая пропорциональность между повышением температуры Δt и величиной адсорбции a, так что повышению температуры в опыте смачивания на 1° отвечает увеличение адсорбции метиленовой голубой в среднем на 64 *мг/г* при одинаковой равновесной концентрации 1000 *мг/г*.

Заметим, что полученные угли превосходят по своей активности лучший из технических углей — сорбоид (26). Это превосходство не только сохраняется при адсорбции растворенных веществ, но и остается для случая адсорбции паров. В табл. 78 приведены статические активности некоторых

Таблица 78

№ угля	Уголь	$a \frac{мМ}{г}$
32	Уголь из нафталиндисульфокислого калия	6,21
26	Уголь сорбоид	4,60
—	Уголь полученный обугливанием торфа	2,49

углей в отношении паров этилового эфира, отвечающие равновесной концентрации $C = 4{,}1 \cdot 10^{-2}$ *мМ/л* и температуре 20°.

105. Получение активных углей путем обугливания смеси органических веществ и неорганических прибавок. Руфф и Бакке [383]) исследовали активирующее действие ряда неорганических прибавок. В качестве исходного материала авторы применяли сосновые стружки, которые пропитывались растворами неорганических веществ и обугливались при соответствующих температурах без доступа воздуха. Продукт обугливания промывался соляной кислотой, водой и высушивался в вакууме при 300°. В некоторых опытах для промывания применялась только вода: номера этих опытов отмечены звездочками в табл. 79. Кроме древесины исходными продуктами служили клетчатка, сульфитные щелока от производства целлюлозы и кости. Щелока и кости не нуждаются в неорганических прибавках, так как они содержат достаточную примесь неорганических веществ. Активность полученных углей определялась по фенолу (стр. 239). Результаты опытов приведены в табл. 79.

Таблица 79

№ опыта	Исходный продукт	Температура обугливания	Прибавка	Концентрация раствора при пропитке	Активность по фенолу в процентах
1	Сосновые стружки . . .	850	Na_2CO_3	12%	32,1
2	» » . . .	850	KOH	12%	27,5
3	» » . . .	850	KCl	Насыщ. раствор	3,5
4	» » . . .	850	KCl	12%	< 1,0
5	» » . . .	850	KOH, HCl	12%	< 1,0
6	Дерево, обугленное при 500°	850—1100	KOH	—	3,0
7	Сосновые стружки . . .	850	$ZnCl_2$	10%	11,5
8	» » . . .	850	$ZnCl_2$	20%	16,5
9*	» » . . .	850	$ZnCl_2$	20%	16,0
10*	» » . . .	850	KOH	12%	28,5
11	Клетчатка	850	KOH	12%	12,0
12	Сульфитный щелок . .	850	—	—	8,0
13	» » . .	850	KOH	Несколько %	15,0
14	Кости	850	—	—	32,0

Из таблицы следует, что наибольшее активирующее действие (измеренное по адсорбции фенола) оказывают углекислый натрий и едкий калий. Хлористый цинк дает уголь почти в два раза менее активный, а хлористый калий практически не обладает активирующим действием. При повышении концентрации раствора, применяемого для пропитки, активность образующегося угля возрастает (см. опыты 4 и 3, 7 и 8).

Активирующее действие щелочи проявляется только при высокой температуре. Для подтверждения этого предположения сосновые стружки были пропитаны едким калием (опыт 5), который был нейтрализован перед прокаливанием соляной кислотой. Продукт обугливания имел ничтожную активность. Опыты, помеченные звездочками, также подтверждают факт образо-

вания активного угля в процессе прокаливания, а не в результате обработки продукта обугливания соляной кислотой. Опыт 11 указывает на удовлетворительную способность клетчатки к активированию. Как известно, клетчатка входит в состав древесины.

Сульфитные щелока и кости содержат неорганические примеси, обладающие активирующим действием при повышенной температуре (опыты 12 и 14). Однако активность угля, полученного из щелоков, относительно невелика. Небольшая добавка едкого калия в щелок значительно повышает качество угля (ср. опыты 12 и 13).

Необходимо указать на относительный характер оценки активности угля по фенолу, который является примером вещества с нормальным размером молекулы. При переходе к высокомолекулярным веществам, размеры частиц которых близки к частицам коллоидных растворов, на первый план выступает характер пористости углей, определяющий долю сорбирующей поверхности угля, доступной для частиц растворенного вещества. Весьма часто оказывается, что угли, являвшиеся высокоактивными в отношении растворенных веществ с нормальным размером молекул, являются мало активными для высокомолекулярных веществ. Приводимые ниже опыты Зербана * подтверждают эти соображения.

Зербан пропитывал древесные опилки растворами неорганических солей, так что древесина содержала равные весовые количества солей, и обугливал смесь при 900°. После обычной промывки образовавшегося угля кислотой, водой и высушивания определялось обесцвечивающее действие углей по раствору мелясcы (сахарной патоки), содержащей высокомолекулярные окрашивающие примеси. Обесцвечивающая способность углей, выраженная в произвольных единицах, приведена в табл. 80. В противоположность опытам Руффа и Бакке, наиболее активный уголь в отношении высокомолекулярных веществ получается при применении $ZnCl_2$, в качестве пропитки; едкий калий дает несравнимо меньший эффект.

Таблица 80

Неорганическая прибавка	Обеспечивающая способность
H_2SO_4	19,4
KOH	32,0
$CaCl_2$	48,0
$ZnCl_2$	475,0

Мы еще несколько остановимся на опытах Хёнига [384)], применявшего неорганические прибавки при получении активных углей из соснового дерева и крови. Автор применил два метода обработки древесины хлористым цинком. По первому методу кусочки дерева объемом около 1 *см*³ пропитывались 5%-ным раствором хлористого цинка, содержавшего немного соляной кислоты, в течение двух часов в автоклаве при 3 атмосферах давления. После пропитки кусочки дерева, сохранившие свою форму, обугливались без доступа воздуха при 500° в электрической печи. Прокаливание угля длилось три часа (500°). Полученный уголь был обычным путем обработан кислотой, промыт водой и высушен (уголь № 1).

По второму методу опилки (из того же дерева) обрабатывались при нагревании и перемешивании концентрированным раствором хлористого цинка (на 150 *г* опилок 1 *кг* раствора с концентрацией $ZnCl_2$ 1250 *г/л*).

* Louisina Bull., 167.

При повышении температуры до 120—130° наблюдалось растворение опилок с образованием гомогенного раствора, который желатинировался при 158—170°, и при 250° масса становилась совершенно сухой. При внесении в воду проба сухого остатка давала коллоидный раствор, не задерживаемый фильтром. Прокаливание остатка в муфуле при 550° приводило к его разложению с образованием угля, который далее обрабатывался так, как это указано выше (уголь 2). Полученные угли сравнивались с техническим углем, приготовленным с применением хлористого цинка (патентное название угля „карборафин"). Исследование величин адсорбции иода из водного раствора * для равновесной концентрации $C=10$ *мE/л* привело к следующим результатам:

Уголь № 1 $a=5{,}3$ *мE/г*
Уголь № 2 $a=5{,}7$ „
Карборафин $a=5{,}2$ „

Таким образом полученные угли имели активность по иоду большую, чем технический уголь. Применение концентрированного раствора хлористого цинка дает уголь 2 с несколько повышенной активностью по иоду, чем остальные угли. Но при переходе к адсорбции высокомолекулярных веществ различие между углями 1 и 2 становится более резким и характеризуется значительным преобладанием по качеству угля 2.

Описанная картина получения угля по второму методу делает весьма вероятным предположение об образовании соединения между неорганической прибавкой и органическими веществами, входящими в состав древесины. Разложение этих соединений при более высокой температуре сопровождается образованием угля с сильно развитой поверхностью.

С давнего времени кровь животных применяется в технике как исходный продукт для получения активного угля. Содержание неорганических веществ в крови относительно невелико, и поэтому обугливание сухого остатка после выпаривания крови не дает активного продукта. Неорганические прибавки делают возможным получение из крови одного из активнейших углей для адсорбции растворенных веществ. Хониг [384] исследовал условия получения активного угля из крови и сахара (для сравнения), применяя в качестве прибавок углекислый калий и фосфорнокислый кальций. Получение активного угля велось следующим образом: к крови прибавлялась неорганическая прибавка (например 20% K_2CO_3), раствор выпаривался досуха и остаток прокаливался 3 часа при различных температурах. После охлаждения массы производилась обычная промывка и высушивание угля. Условия получения углей и их активности, выраженные величинами адсорбции иода при равновесных концентрациях $C=10$ *мE/л*, приведены в табл. 81.

Повышение температуры прокаливания в опытах с кровью резко увеличивает активность образующегося угля. Уголь, полученный при 950° не уступает по своей адсорбционной способности в отношении иода техническому углю. В приведенных выше условиях опыта фосфорнокислый кальций дает почти вдвое менее активный уголь, чем углекислый калий.

---

* Растворы для опытов получены разбавлением водой 0,1 *N* раствора иода, содержавшего 25 *г* KJ в литре.

Таблица 81

№ угля	Исходный продукт	Прибавка	В процентах от исходного продукта	Температура прокаливания в °C	$a \frac{мE}{г}$	Содержание азота в угле
1	Кровяной уголь фирмы Мерк (для сравнения) .				6,02	2,10
2	Кровь	K_2CO_3	20	550	0,64	4,96
3	„	K_2CO_3	20	750	1,12	4,35
4	„	K_2CO_3	20	950	6,76	3,12
5	„	$CaHPO_4$	20	950	3,38	4,14
6	Сахар	K_2CO_3	20	950	5,50	0,16

Уголь получаемый из сахара в присутствии поташа, почти столь же активен, как уголь из крови.

106. Смешанные методы получения активных углей. В последнее время все большее практическое применение начинают получать смешанные методы активирования, в которых производится обугливание исходных веществ вместе с неорганическими прибавками; образовавшиеся активные угли дополнительно активируются газами или парами при высокой температуре. Таким путем в технике получаются хорошие противогазовые угли, применяющиеся в виде зерен. Последнее обстоятельство не позволяет пользоваться очень большими прибавками неорганических веществ (например $ZnCl_2$) во избежание разрушения структуры исходного материала (дерева, скорлупы и зерен косточек и плодов). Согласно патентным описаниям в качестве неорганических прибавок применяются $ZnCl_2$, K_2CO_3, H_3PO_4 и т. п.

Неорганические вещества, пропитывая древесину, делают ее более трудно сгораемой, в результате чего становится возможным получить активный уголь с меньшим чем обычно угаром. С другой стороны, молекулы расплавленной соли наиболее прочно удерживаются образовавшимися активными участками поверхности и защищают их от выгорания при действии активирующих газов.

К этой же группе методов следует отнести получение так называемых брикетированных углей. Исходными продуктами для брикетированных углей являются мелко измельченные неактивированные угли (угольная пыль) как древесные, торфяные, так и каменные (например антрацит). В последнем случае приходится заботиться о весьма совершенном измельчении, получаемом в технике при помощи шаровых мельниц. Угольная пыль замешивается со связывающими органическими веществами и неорганическими прибавками ($ZnCl_2$, H_3PO_4. K_2CO_3 и т. п.) в однородное тесто, формуемое гидравлическим прессом под большим давлением в тонкие нити ($d = 1—3$ *мм*), разрезаемые на короткие палочки (2—5 *мм*). Во избежание слипания палочки припудриваются угольной пылью и высушиваются, после чего они становятся достаточно твердыми. Полученный продукт загружается в реторту, нагревается до соответствующей температуры и активируется водяным паром или продуктами горения (CO_2). В процессе нагревания связывающее органическое вещество обугливается, давая активный уголь благодаря присутствию неорганических прибавок, который прочно связывает угольные ча-

стички в одно целое. Повидимому роль неорганических прибавок этим и ограничивается, так как мы уже имели случай убедиться в том, что: 1) неорганические прибавки практически не активируют готового угля; 2) связывающие органические вещества (патока, смолы) при обугливании дают неактивный, а при достаточно высокой температуре неактивирующийся (графитированный) уголь.

К сожалению кроме изложенных выше выписок из патентных описаний в литературе не опубликовано никаких данных и исследований по группе методов, вошедших в настоящий параграф.

107. Классификация активных углей. Активные угли, применяемые в технике, разделяются на две основные группы:

1) угли, служащие для сорбции газов и паров,

2) „ „ „ „ растворенных веществ.

Угли первой группы представляют собой твердые зерна различного размера, в зависимости от области применения, и подразделяются на три подгруппы:

1. Конденсационные угли применяются для сорбции паров органических растворителей (например бензина, бензола, спирта, эфира и т. п.) из воздуха, а также легких углеводородов из природных газов. Эти угли обладают значительной динамической активностью в отношении паров, имеющих относительно высокие концентрации. Для этой цели угли должны иметь большую статическую активность в области средних величин концентраций (10—60 *мг/л*) и характеризоваться значительной скоростью сорбции.

Согласно общим выводам теории капиллярной конденсации, изложенным требованиям удовлетворяют угли с относительно крупными ультрапорами, которым соответствуют большие диференциальные объемы пор (стр. 91). Достаточно большая скорость сорбции осуществляется благодаря наличию более крупных пор, пронизывающих зерна угля.

Наиболее подходящими в качестве конденсационных углей являются брикетированные угли.

2. Противогазовые угли имеют назначение сорбировать из воздуха газы и пары в области малых концентраций в процессе динамического метода применения. Эти угли имеют более мелкие зерна, чем конденсационные угли, и характеризуются их большой твердостью и малой распыляемостью в результате механических воздействий (например тряски). Противогазовые угли обладают весьма значительной динамической активностью в области малых концентраций паров, что осуществляется при условии большой статической активности угля в важной для практики области концентраций и достаточной по величине скорости сорбции. Процесс сорбции углями паров высококипящих отравляющих веществ, применяемых в военном деле, представляет собой капиллярную конденсацию. Поэтому для достижения большой статической активности при малых концентрациях паров противогазовые угли должны обладать мелкими ультрапорами с значительным диференциальным объемом. Достаточная величина скорости сорбции достигается присутствием более крупных пор, как бы коридоров, в зернах угля.

В качестве исходного сырья для получения противогазовых углей применяются твердые породы дерева, скорлупа и косточки зерен и плодов. Последние имеют весьма плотную структуру и дают особенно ценные угли

при применении пропитки неорганическими соединениями ($ZnCl_2$) перед обугливанием, с последующим активированием газообразными веществами.

3. *Контактные или катализирующие угли* применяются в качестве катализаторов в ряде синтезов: например фосгена из CO и Cl_2, хлористого сульфурила из SO_2 и Cl_2 и т. д. Обычно синтезы ведутся при повышенной температуре и при участии газов (например CO), так что определяющим моментом для качества контактных углей является адсорбционный процесс. Контактные угли применяются в виде зерен и должны обладать большой величиной и скоростью адсорбции газов. Особенно ценным для всякого катализатора является наличие возможно большего числа активных участков (особых мест) поверхности с высокими значениями адсорбционных потенциалов. Это обстоятельство между прочим выражается в больших величинах адсорбции растворенных веществ (например фенола) для контактных углей.

Для повышения каталитического эффекта весьма часто на поверхности контактных углей осаждаются металлы либо другие соединения.

Угли второй группы применяются для адсорбции растворенных веществ и представляют собой порошкообразные угли, характеризующиеся наличием крупных ультрапор, доступных для больших частиц (молекул) растворенных веществ и обладающие значительной удельной поверхностью. Угли второй группы подразделяются на две подгруппы.

1. *Обесцвечивающие угли* применяются для извлечения окрашенных примесей в сахарной и паточной промышленности, для удаления сивушных масел и обесцвечивания вин в винокуренной промышленности и виноделии и т. д. В качестве исходных продуктов для получения обесцвечивающих углей применяется дерево, которое обугливается и активируется паром (угли „норит“), а также всевозможные растительные и животные отбросы, дающие активный уголь при прокаливании с неорганическими прибавками. Для удаления зольных элементов полученные угли промываются кислотой * и водой и поступают в продажу в высушенном виде или в виде пасты. Активность углей характеризуется по обесцвечивающему действию.

2. *Медицинские угли* применяются для приема внутрь в виде порошка или таблеток. Они отличаются от обесцвечивающих углей только применением неядовитых исходных продуктов и прибавок для активирования, а также более тщательной очисткой готового угля. В качестве исходного продукта для получения медицинских углей применяют кровь животных, доставляемую с боен. В неменьшей степени пригодны древесные угли типа норит.

ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

I. Химические свойства

108. Химический состав активных углей. Процесс активирования угля газообразными веществами сопровождается значительным (до 50—60%) угаром в результате химического взаимодействия между активирующим газом и веществом угля. Согласно теоретическим предположениям при активировании из угля удаляются сорбированные углеводороды и другие продукты обугливания. Поэтому является важным сравнить элементарные

* В случае кислотных прибавок угли иногда промываются раствором щелочи.

составы неактивированного и активированного угля. С другой стороны, интересно проследить за составом углей, активированных различными методами.

Хониг [384] получил активные угли различными методами и подвергнул их сравнительному исследованию. В качестве объектов для изучения служили следующие угли:

Уголь 1. Неактивированный уголь, полученный сухой перегонкой соснового дерева. Длительность нагревания 12 час. при 700°.

Уголь 2. Кровяной уголь, приготовленный из крови с прибавкой 20% поташа. Прокаливание сухого остатка 3 часа при 950°.

Уголь 3. Уголь, полученный из сосновых опилок с прибавкой хлористого цинка по второму методу, описанному на стр. 261.

Уголь идентичен с техническим углем карборафином. Это название мы сохраним для него.

Уголь 4. Получен активированием древесного угля водяным паром при 850° при затрате 70—80% пара от веса угля (стр. 266). Уголь идентичен с техническим углем норит.

Уголь 5. Получен путем активирования древесного угля смесью водяного пара и продуктов горения в полузаводской установке, совпадающей по схеме с изображенной на рис. 87 (уголь супра-норит).

Полученные угли высушивались в сушильном шкафу при 150°. Предварительными опытами было показано, что прокаливание угля в токе индиферентного газа (азота) при 200—220° ведет только к удалению воды из угля. В табл. 82 приведено содержание воды и золы в углях 1—5 и результаты элементарного анализа углей, выраженные в процентах, перечисленных на беззольный материал. Во второй половине таблицы приведены данные для технических углей (угли 6—8). Перед анализом эти угли (6—8) были обработаны соляной кислотой, промыты водой и высушены.

Таблица 82

№ угля	Название угля	H_2O	Зола *	C	H	N	S	O **
1	Неактивир. сосновый . . .	6,30	0,32	88,4	2,81	0,50	0,30	7,92
2	Кровяной	15,4	8,02	90,4	1,03	3,40	0,13	4,95
3	Карборафин	17,20	3,30	88,8	2,27	0,40	0,19	8,07
4	Норит	10,20	2,20	97,4	1,64	0,30	0 04	0,[illegible]0
5	Супра-норит	12,60	0,38	97,95	0,80	0,40	0,01	0,72
6	Карборафин	15,4	2,0	87,5	2,2	0,39	0,16	9,75
7	Норит	1,25	1,9	96,9	0,9	0,24	0,17	1,79
8	Супра-норит 4 ×	—	1,45	98,2	0,8	0,20	0,03	0,72

Согласно результатам анализа состав углей, полученных в лабораторной обстановке, весьма близок к составу технических углей. Кровяной уголь и карборафин характеризуются наименьшим содержанием углерода (88—90%),

* Процентное содержание вычислено на сухой уголь.

** По разности.

угли газовой активации (норит, супра-норит) — наибольшим (97—98%). Таким образом технические угли не представляют собой чистого углерода, а содержат довольно значительное количество других элементов. Так по данным элементарного анализа для угля супра-норит на 590 атомов углерода приходится примерно 56 атомов водорода, 1 атом азота и 4 атома кислорода. Соответственно для карборафина мы имеем на 260 атомов углерода 79 атомов водорода, 1 атом азота и 22 атома кислорода. По мнению некоторых авторов эти факты являются основанием для того, чтобы рассматривать активные угли как сложные органические соединения. В § 120 мы выясним влияние посторонних атомов на активность угля.

Сравнивая данные элементарного анализа неактивированного соснового угля 1 с активными углями 3, 4 и 5, мы приходим к заключению о невозможности судить по результатам анализа об активности углей. Для примера укажем, что неактивированный сосновый уголь 1 и активный уголь карборафин (3), полученный из того же дерева, имеют практически одинаковый состав при различии в активности по иоду в 144 раза.

Твердый остаток (зола), остающийся при сжигании активных углей, частично происходит из исходного органического материала, применявшегося для получения угля, и частично обязан неорганическим активирующим прибавкам, если таковые были примешаны к исходному веществу. Иногда приходится считаться с возможностью пропитки готового активного угля неорганическими веществами.

В табл. 83 приведены два анализа золы различных активных углей (Фишер *), выраженные в процентах на высушенный уголь. Обычно в золе активных углей возможно обнаружить некоторые элементы, входившие в состав неорганических пропиток. Так в золе карборафина находят цинк, в золе некоторых французских и немецких углей P_2O_5 (прибавка H_3PO_4) и т. д. По опытам Хönига зола углей 1—5 частично растворяется в воде и кислоте; после этих обработок остается нерастворимый осадок, содержащий Al_2O_3, Fe_2O_3 и SiO_2. Примерные количества нерастворимой и растворимой зольности для различных углей, выраженные в процентах, приведены в табл. 84.

Таблица 83

Составные части золы	Карборафин	Супра-норит 3 ×
SiO_2	1,6	1,36
Fe_2O_3	0,74	1,26
Al_2O_3	0,18	0,32
CaO	0,51	1,37
MgO	0,08	0,78
ZnO	0,03	—
Na_2O	0,09	1,24
K_2O	0,03	1,47
Cl	0,16	0,09
SO_3	0,41	0,76

109. Химическая стойкость активного угля. Различные активные угли в большей или меньшей степени реагируют с сильными окислителями. Изучение скорости этого взаимодействия, в простейшем случае сводящееся к определению потери в весе угля в результате его обработки жидкими или газообразными окислителями, дает некоторые сведения о состоянии углерода в угле и приводит к признакам, позволяющим сделать предположение о методе активирования угля.

* J. Fischer, Tsch. Z. Zuckerind., 51, 49 (1926).

Таблица 84

№ угля	Название угля	Растворимо в воде	Растворимо в разбавл. кислоте	Нераст-ворим. остат.
1	Неактивир. сосновый	30	35	35
2	Кровяной	10	10	75—80
3	Карборафин	5—10	40	55
4	Норит	18	30	50
5	Супра-норит	—	15	85

Хониг [384] определял потерю в весе углей 1—5 в результате их обработки смесью серной кислоты и сернокислого калия, азотной кислотой и водяным паром. Опыты производились следующим образом:

1. 10 *г* высушенного угля смешивались с 50 *см*^{3} крепкой серной кислоты и 20 *г* сернокислого калия. После кипячения смеси в течение 15 мин. уголь отделялся, промывался, высушивался и взвешивался.

2. 2 *г* высушенного угля обрабатывались полчаса при 100° смесью 10 *см*^{3} азотной кислоты удельного веса 1,4 и 30 *см*^{3} крепкой серной кислоты.

3. Навеска в 1 *г* угля помещалась в фарфоровой лодочке в трубчатую электрическую печь, и по достижении 750° по трубе пропускался ток водяного пара определенной скорости. Через каждый час определялась путем взвешивания лодочки убыль веса угля. Результаты этих опытов, выраженные в процентах убыли веса угля, приведены в табл. 85.

Таблица 85

№ угля	Название угля	$H_2SO_4+K_2SO_4$	$HNO_3+H_2SO_4$	Водяной пар		
				1-й час	2-й час	3-й час
1	Неактивиров. сосновый	21,9	20	23	11	5
2	Кровяной	41,1	5	6,1	2,6	2,8
3	Карборафин	28,4	20	16	13	10,5
4	Норит	14,8	5—10	5,1	3,0	2,7
5	Супра-норит	9,0	5	3,2	2,7	2,5

Согласно опытным данным, приведенным в таблице, наименее стойкими при взаимодействии с серной кислотой оказываются угли 2 и 3, активированные прибавками неорганических солей (30—40% убыли веса); угли 4 и 5, активированные газами, являются более стойкими (10—15%). Та же характерная картина наблюдается и при действии водяного пара на угли, полученные из дерева. Неактивированный сосновый уголь мало стоек в отношении всех применявшихся окислителей. При действии водяного пара на этот уголь наблюдается наибольшая убыль в весе за первый час, резко

уменьшающаяся для второго и третьего часа. Эти факты подтверждают предположения о преимущественном взаимодействии активирующего пара в начале процесса с соединениями, содержащимися в угле (углеводороды, смолы), которые легче окисляются, чем сам уголь. После удаления этих соединений скорость реакции между углем и паром практически становится постоянной.

I. Физические свойства активных углей

110. Зернение угля. Активные угли применяются в технике в виде крупных зерен (гранул), мелких зернышек и в размолотом виде. Характер зернения угля определяется областью его применения. Так для сорбции газов применяются крупнозернистые угли, для обесцвечивающих целей в фильтрационных методах — мелкозернистые, порошкообразные угли и наконец размолотые угли в некоторых методах прерывного действия.

Крупнозернистые угли следует разделить на две группы. В первую группу входят угли, зерна которых были получены путем дробления и поэтому имеют произвольную форму, в среднем приближающуюся к шарообразной. Ко второй группе относятся угли с зернами (гранулами), формованными механическим путем из пластичной массы с последующим ее обугливанием. Гранулы таких углей обычно имеют форму близкую к правильной геометрической (маленькие цилиндрики).

Зернение угля, принадлежащего к первой группе, определяется путем ситового анализа. Для этой цели определенная навеска угля, например 25 *г*, подвергается просеиванию через ряд сит с постепенно уменьшающимися диаметрами отверстий, расположенных друг над другом. Эта система сит обычно приводится в движение электромотором. По истечении определенного промежутка времени рассев прекращается, и путем взвешивания определяются веса угольных фракций, задержанных между каждой парой сит, причем средний диаметр зерен каждой фракции считается равным среднему арифметическому из диаметров (или размеров просветов проволочных сит) отверстий верхнего и нижнего сит, заключающих данную фракцию. Из результатов взвешиваний вычисляется процентное количество (по весу) зерен различных размеров, содержащихся в исследуемом угле.

Пример ситового анализа приведен в табл. 86.

Таблица 86

Диаметры смежных сит в *мм*	Средний диаметр зерен в *мм*	Веса фракции m *г*	Процент по весу	d^3	$\frac{m}{d^3}$	Процент по числу зерен
<1	$<1,0$	0,3	1,2	1,0	0,30	9,28
1—1,5	1,25	0,7	2,8	1,84	0,38	11,72
1,5—2,0	1,75	5,1	20,4	5,37	0,95	29,30
2,0—2,5	2,25	14,9	59,6	11,4	1,42	43,90
2,5—3,0	2,75	3,5	14,0	20,8	0,17	5,25
$>3,0$	$>3,0$	0,5	2,0	27,0	0,02	0,55
		25,0	100,0		3,24	100,0

Для приблизительной оценки числа зерен различных размеров, заключающихся в угле, возможно поступить следующим образом: считая зерна шарообразными, мы будем иметь объем зерна со средним диаметром d $\frac{1}{6}\pi d^3$ и вес зерна $\frac{1}{6}\pi d^3 \cdot \delta$, где δ — удельный вес зерен (так называемый кажущийся удельный вес, см. § 114). Число зерен во фракции веса m грамм выразится: $\frac{m}{\frac{1}{6}\pi d^3 \cdot \delta}$, т. е. будет являться пропорциональным частному $\frac{m}{d^3}$. Вычисляя частное $\frac{m}{d^3}$ для каждой фракции и суммируя полученные числа для всех фракций, мы получим величину пропорциональную (с тем же коэфициентом) общему числу зерен в исследуемой навеске угля (25 *г*). Отсюда нетрудно вычислить в процентах число зерен различных размеров, содержащихся в угле (табл. 86).

Угли второй группы (гранулированные угли) часто имеют форму правильных цилиндриков. В таком случае обычно задается их диаметр и высота. Например для гранулированного угля фирмы „Норит“ мы имеем диаметр цилиндрика 1,5 *мм* и высоту 3 *мм*. Угли некоторых фирм имеют постоянный диаметр гранул и переменную высоту. Для характеристики средней высоты гранул отделяют от тщательно перемешанной массы угля 50—100 гранул и измеряют при помощи толстомера их высоту. Из полученных значений вычисляют среднее арифметическое. Тот же результат возможно получить более быстрым способом, закладывая определенное число гранул в узкую стеклянную трубку и измеряя их суммарную длину.

Ситовой анализ может быть применен для довольно мелких порошков угля, вплоть до частиц угля с диаметром в 0,1 *мм* (наименьший просвет немецких сит равен 0,06 *мм*).

Размер частиц высокоизмельченных углей определяется теми же методами, которые применяются в коллоидной химии для измерения размеров частиц суспензий и крупнодисперсных колоидных систем. Эти методы основаны на определении скорости оседания частиц, взвешенных в жидкости, под действием силы тяжести. Найдя скорость оседания, нетрудно вычислить по формуле Стокса радиус частиц, рассматриваемых как шарообразные. Для измерения скорости оседания особенно удобен прибор (седиментометр), разработанный Оствальдом и Ханом *. Гесснер ** и Лоренц *** еще более усовершенствовали этот прибор, применив фотографическую запись кривой оседания, знание которой позволяет вычислить или определить графически весовой процент фракции частиц с радиусами, заключающимися в некоторых пределах. Методика опытов и описание аппаратуры излагаются в курсах коллоидной химии (см. также монографию Кжиля [529]).

III. Прочность зерен угля. Прочность зерен или гранул угля имеет весьма большое значение на практике применения конденсационных и противогазовых углей. Хороший уголь, служащий для сорбции газов или паров, должен обладать достаточной твердостью и прочностью зерен, препят-

---

* Wo. Ostwald und F. Hahn, „Koll. Zt.“, **30**, 62 (1922).
** H. Gessner, „Koll. Zt.“, **38**, 115 (1926).
*** L. Lorenz, Chem. Fabr., (1927), стр. 1375.

ствующей распылению угля в процессе эксплоатации, так как пыль, забивая промежутки между зернами угля, увеличивает сопротивление для прохождения воздуха через слой (в случае противогаза — сопротивление для дыхания).

До настоящего времени еще не разработан способ выражения прочности зерен угля в абсолютной мере. Поэтому довольствуются относительными испытаниями, проводимыми в строго определенных условиях. К числу таковых относится ряд методов, описываемых ниже.

Часто характеризуют прочность угольных зерен средней величиной силы, раздавливающей зерно угля, сжимаемое между двумя плоскими пластинками. Для сравнительных опытов всегда пользуются фракцией зерен определенных размеров, производя 25—100 опытов и вычисляя среднюю величину раздавливающей силы. Эти измерения не отличаются точностью и заключают в себе значительный элемент субъективности, так как весьма бывает трудно установить признаки начала раздавливания угольного зерна. Кроме того они не характеризуют непосредственно способность угля к распылению. Для лучших противогазовых углей раздавливающая сила достигает величины в 10 *кг* на зерно.

Более рациональные методы, служащие для определения распыляемости угля, основаны на измерении количества образовавшейся пыли в результате того или иного механического воздействия на угольные зерна.

По Палкину* 100 *см*³ угля взвешиваются и помещаются в стеклянную банку, снабженную пришлифованной стеклянной пробкой, вместимостью в 300 *см*³. Банка с углем перетряхивается специальной машинкой („трясучкой“) в течение определенного промежутка времени; образовавшаяся пыль отделяется при помощи сита и взвещивается. В табл. 87 приведены результаты опытов различной длительности для угля из скорлупы кокосовых орехов. Заметим, что количество образовавшейся пыли, характеризующее распыляемость угля, относительно мало, несмотря на значительное время опытов.

Таблица 87

Время перетряхивания	Процент пыли
1 час	1,15
4 „	2,75
5 „	3,68

Для укорочения времени опытов применяют более сильное механическое воздействие на зерна угля, размалывая уголь в медленно вращающейся шаровой мельнице с малым числом шаров. Фирма Карбо-Норит-Унион пользуется следующим прибором для определения распыляемости противогазового угля **. Главная часть прибора состоит из цилиндрического фарфорового сосуда с внутренним диаметром в 7 *см* и внутренней высотой в 9 *см*. С одной стороны цилиндр снабжен пришлифованной крышкой и содержит внутри 5 фарфоровых шаров по 4 *г* и 5 штук по 8 *г*. Для опытов применяется фракция угольных зерен с диаметром от 1,75 до 2,50 *мм* (сито с круглыми отверстиями), высушенная при 120°. 25 *см*³ угля отмериваются мензуркой при утряхивании, взвешиваются и высыпаются в фарфоровый цилиндр, который закрывается и помещается в специальный станок, приво-

* А. Палкин, Бюллетень университета Центральной Азии, 12, стр. 89.
** Описывается по Кжилю [529].

дящий его во вращение со скоростью 120 об/мин. После 10-минутного измельчения уголь рассеивается при помощи двух сит — сита с круглыми отверстиями с диаметром в 1,25 *мм* и проволочного сита с просветом в 0,40 *мм*. Весовые количества угля, задержанные между ситами (0,40—1,25) и прошедшие сквозь сито 0,40 *мм*, выраженные в процентах, характеризуют распыляемость угля.

Прибор другой конструкции описан в проспекте фирмы Норит (Амстердам). Главной частью прибора является металлический цилиндр, боковая поверхность которого состоит из проволочного сита в 24 нитки на дюйм, сплетенного из проволоки диаметром в 0,012 дюйма. Цилиндр имеет длину в 160 *мм* и диаметр в 35 *мм* и с одной стороны закрыт наглухо, а с другой стороны имеет отвинчивающуюся крышку. Цилиндрическое сито заключается в металлический кожух и помещается в станок, приводящий его во вращение со скоростью 100 об/мин. Для опыта 10 $см^3$ угля отмериваются мензуркой при утряхивании и взвешиваются. Уголь высыпается в сито, куда помещается стальной цилиндрический стержень с диаметром в 7 *мм* и длиной в 115 *мм*. После завинчивания крышки сито вставляется в кожух и помещается в станок. Время измельчения угля составляет 20 мин. для обычных углей и 40 мин. для весьма твердых. После опыта взвешивается мелкий уголь, прошедший через сито. Найденное число перечисляется в миллиграммы (угольной мелочи) на 1 *г* исходного угля и 100 оборотов. Полученная величина (фактор распыляемости) характеризует распыляемость углей. Для углей норит фактор распыляемости равен 0,4—0,8; для других противогазовых углей он достигает 8 *.

112. Удельный вес активных углей. Различают три разновидности удельных весов для активного угля и других пористых сорбентов:

1. Истинный удельный вес $\left(d\ \frac{г}{см^3}\right)$ — вес единицы объема плотного материала, не содержащего пор, из которого состоит сорбент.

2. Кажущийся удельный вес $\left(\delta\ \frac{г}{см^3}\right)$ — вес единицы объема пористого материала зерен или частичек сорбента.

3. Гравиметрический удельный вес $\left(\Delta\ \frac{г}{см^3}\right)$ — вес единицы объема слоя сорбента. В этом случае рассматриваемый объем составляется из объема материала сорбента, объема пор и объема промежутков между зернами или частичками сорбента.

Мы рассмотрим различные методы определения удельных весов активного угля, которые вообще применимы и для других пористых сорбентов.

113. Истинный удельный вес угля. Для вычисления истинного удельного веса угля необходимо знать вес некоторого количества угля и его объем. Экспериментальное определение истинного объема материала угля, не заключающего пор, представляет значительные трудности и может быть выполнено только приблизительно по измерению веса жидкости или объема газа, заполняющих поры угля.

Целый ряд анализируемых ниже моментов делает определяемый на опыте истинный объем угля, а следовательно и истинный удельный вес, условной величиной:

---

* Из проспекта фирмы Norit (Amsterdam).

1. Активный уголь содержит ультрапоры всевозможных размеров. Часть из наиболее мелких ультрапор, размеры которых близки к величине молекул газа или жидкости, являются недоступными для них. Кроме того в массе угля могут содержаться глухие (закрытые с обоих концов) поры. Наличие таких пор ведет к преувеличенным величинам истинного об'ема угля, находимого из опыта.

2. Газ (обычно гелий), применяющийся для измерения объема пор, в малой степени адсорбируется углем, в связи с чем в объем пор входит больший объем газа (отвечающий давлению и температуре газа в сосуде), чем объем самих пор. Этот эффект преуменьшает истинный объем угля, определенный экспериментально.

3. Если для заполнения пор применяется жидкость, то адсорбированный ее слой находится в сильно сжатом состоянии и имеет большую плотность. Поэтому в объем пор угля войдет тем больший объем жидкости, чем более жидкость сжимаема, т. е. в результате применения различных жидкостей следует ожидать различных значений истинных удельных весов одного и того же образца угля. Мы уже отчасти обсуждали это явление при анализе теории Поляни (стр 72).

4. Адсорбированные активным углем газы весьма затрудняют проникновение жидкости в мелкие поры угля, в связи с чем длительность соприкосновения жидкости и угля влияет на результаты опыта. По мере увеличения времени опыта истинный удельный вес угля, определенный экспериментально, возрастает. Тщательное обезгаживание угля уменьшает время опыта и приводит к более повторимым результатам.

Наиболее распространенные методы определения истинного удельного веса сорбентов основаны на применении жидкостей для определения объема материала сорбента. Эти методы могут быть разбиты на две группы: в первой группе исходят из тщательно высушенного сорбента, не подвергая его обезгаживанию, и достигают достаточно совершенного удаления адсорбированных газов путем длительного выдерживания сорбента в соприкосновении с жидкостью или кипячением жидкости, заключающей сорбент. В методах второй группы для опытов применяются тщательно обезгаженные сорбент и жидкость.

Для определения истинного удельного веса угля по первому методу обычно пользуются пикнометром с объемом в 50 *см*³. Путем взвешивания пикнометра, наполненного водой (уровень воды по метке установлен после выравнивания температуры наполненного пикнометра и термостата), находится точный объем пикнометра при температуре опыта. Таким же путем определяется вес жидкости, избранной для опыта, в объеме пикнометра и вычисляется ее удельный вес. В высушенном пикнометре точно взвешивается навеска в 1—2 *г* измельченного в ступке сухого угля, после чего пикнометр на $^3/_4$ своего объема заполняется жидкостью и помещается в термостат на 20—24 часа. По истечении этого времени пикнометр дополняется жидкостью до метки и выдерживается еще некоторое время в термостате для контроля постоянства уровня. Взвешивание пикнометра дает вес жидкости, заполнившей объем пикнометра, не занятый углем. Находя объем этой массы жидкости, мы получаем путем его вычитания из объема пикнометра истинный объем угля и вычисляем истинный удельный вес, деля вес угля на полученный объем.

Обозначим через

p_1 — вес пустого пикнометра,

p_2 — вес пикнометра с водой,

p_3 — вес пикнометра с избранной жидкостью,

p_4 — вес пикнометра с углем,

p_5 — вес пикнометра с углем и жидкостью, доведенной до метки при температуре термостата.

Навеска сорбента $m = p_4 - p_1$. Если $d_в$ — удельный вес воды при температуре термостата (*в воздухе*), то объем пикнометра V и удельный вес жидкости $d_ж$ выразятся:

$$V = \frac{p_2 - p_1}{d}, \quad d_ж = \frac{p_3 - p_1}{V}.$$

Аналогичным путем мы легко вычислим объем жидкости, добавленной в пикнометр, содержавший уголь $\left(\frac{p_5 - p_4}{d_ж}\right)$. Вычитая этот объем из объема пикнометра, мы получим истинный объем угля v:

$$v = V - \frac{p_5 - p_4}{d_ж} \qquad 351$$

и его истинный удельный вес

$$d = \frac{m}{v} \frac{г}{см^3}. \qquad 352$$

Часто угли содержат до 15% золы. Для определения истинного удельного веса беззольного угля ($d_у$) находят описанным путем истинный удельный вес зольного угля d и золы, полученной сжиганием угля ($d_з$). В последнем случае в качестве пикнометрической жидкости применяют жидкость, не растворяющую золу (например бензол). Если зольность угля составляет f процентов, то в первом приближении, согласно правилу смешения, удельный вес зольного угля d выразится:

$$d = \frac{(100 - f)\, d_у + f d_з}{100}, \qquad 353$$

откуда удельный вес беззольного угля $d_у$ легко определится:

$$d_у = \frac{100\, d - f d_з}{100 - f}. \qquad 354$$

Результаты экспериментальных определений удельных весов углей с различными жидкостями будут приведены далее.

Ховард и Хьюлет [365] применили гелий вместо жидкостей для определения истинного удельного веса угля. По мнению авторов гелий практически не адсорбируется углем, поэтому этот метод может дать наиболее точные результаты. Схема прибора, применявшегося в их опытах, изображена на рис. 88. Колба A вместимостью около 40 $см^3$, содержащая уголь, соединена при помощи шлифа. D со стеклянной трубкой, ведущей к трехходовому крану C. Этот кран может сообщать колбу A или с газовой весовой бюреткой B с присоединенным к ней манометром M или с верхней трубкой, ведущей к насосу и сосуду с гелием. Бюретка B оканчивается капиллярной трубкой с диаметром около 2 *мм*, соединяющей ее при помощи шлифа с сосудом для взвешивания G, содержащим ртуть. Кран F дает возможность изолировать бюретку и сосуд G. Сосуды K и L также содержат ртуть и соединены между собой толстостенной резиновой трубкой. Поднимая сосуд K, мы увеличиваем давление воздуха в сосудах L и G и заставляем ртуть входить при открытом кране F в бюретку B. Объем ртути, вошедшей в бюретку, может быть точно определен по взвешиванию сосуда G.

Опыт производится следующим образом: откачивают воздух из колбы *A*, не содержащей угля и бюретки *B* (кран *F* закрыт). После этого устанавливают трехходовой кран *C* таким образом, чтобы колба *A* была изолирована, а бюретка *B* и трубка, ведущая к сосуду с гелием, были соединены между собой. В бюретку *B* впускают некоторое количество гелия и, закрыв кран *C*, замечают его давление по манометру *M*. При соединении краном *C* сосудов *A* и *B* давление в бюретке падает. Поднимая резервуар с ртутью *K* и открыв кран *F*, заставляют ртуть подниматься в бюретке *B* до тех пор, пока в ней не восстановится первоначальное давление гелия, фиксируемое по манометру. Закрыв кран *F*, впускают воздух через кран *H* в сосуд со ртутью *G* и, отсоединив его, взвешивают. Убыль веса сосуда *G*, деленная на удельный вес ртути, дает объем гелия, вошедшего в сосуд *A*, т. е. объем сосуда *A* и трубки до крана *C*. В процессе опыта весь прибор погружен в термостат.

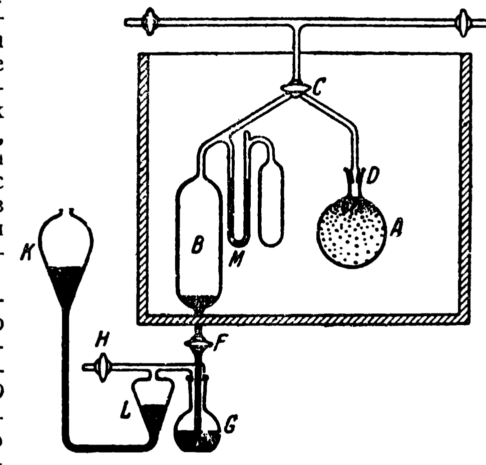


Рис. 88.

После этого в колбу *A* вводится навеска угля *m*, имеющая объем около 20 *см*³. Предварительно уголь просеивается сквозь сито с 20—40 петлями и высушивается в вакууме при 200°. Шлиф *D* слегка смазывается и обвивается несколькими оборотами свинцовой трубки, по которой циркулирует холодная вода. Содержимое колбы *A* нагревается электрической печью до 300—400° при одновременной откачке угля сперва масляным, потом высоковакуумным насосом. Откачка ведется до тех пор, пока не сохраняется вакуум до 10^{-3} *мм* ртутного столба в течение 5 мин. при 200—250°. После этого кран *C* закрывается, колба *A* охлаждается до комнатной температуры и весь прибор вновь погружается в термостат. Производя вновь описанный выше опыт, находят объем V_2 колбы *A*, не занятый углем. Если V_1 — объем пустой колбы *A*, то $V_1 - V_2$ — истинный объем угля, и его истинный удельный вес выражается:

$$d = \frac{m}{V_1 - V_2}. \qquad 355$$

Для угля из скорлупы кокосовых орехов авторы нашли $d = 2{,}09$ *г/см*³.

Хониг [384]) определил истинные удельные веса для ряда активных углей, применяя различные жидкости для наполнения пикнометра. В табл. 88 приведены результаты его опытов, выражающие истинные удельные веса беззольных углей, вычисленные по формуле 354.

Таблица 88

№ угля	Уголь	Вода	Этиловый эфир	Бензол	Бензин $d_{20} = 0{,}7506$
1	Неактивир. сосновый	1,426	1,478	1,45	1,51
2	Кровяной	1,652	1,864	1,857	1,874
3	Карборафин	1,661	1,790	1,844	1,882
4	Норит	1,712	1,862	1,882	1,873
5	Супра-норит	1,752	2,109	2,012	2,138

Для каждого из исследованных углей истинный удельный вес колеблется в довольно широких пределах в зависимости от рода жидкости, применяв-

шейся для опытов. С водой получены наименьшие удельные веса, что вероятно стоит в связи с неудовлетворительной способностью воды вытеснять адсорбированные газы из угля; с бензином все угли дают наибольшие значения удельных весов. Истинный удельный вес неактивированного соснового угля значительно менее, чем для активных углей (норит, карборафин), полученных из того же материала. Наиболее активный уголь супра-норит обладает наибольшим истинным удельным весом. Этот вывод вполне совпадает с результатами опытов Чанея, Рей и Джона [358], наблюдавших возрастание величины сорбции хлорпикрина углем по мере увеличения его истинного удельного веса (например в процессе повторной активации).

Таблица 89

$a\ \frac{мМ}{г}$	$d\ \frac{г}{см^3}$
0,952	1,98
1,155	1,90
1,363	2,09
1,735	2,11
1,952	2,14

Опытные данные авторов, приведенные в табл. 89, действительно указывают на весьма значительное возрастание статической активности углей по хлорпикрину, определенной в одинаковых условиях, по мере роста истинного удельного веса.

Для того чтобы уменьшить ошибку, вносимую сжатием адсорбированной углем жидкости, ведущую к преувеличенному значению истинного удельного веса, необходимо применять для опытов возможно меньшие, из допустимых без большого ущерба для точности опыта, навески угля. При увеличении отношения между массами угля и жидкости, применяемых для опыта, определяемая экспериментально величина истинного удельного веса возрастает. С другой стороны, на вытеснение газов, сорбированных углем, требуется известное время. Кратковременные опыты, в которых уголь и жидкость находятся в соприкосновении малое время, как правило, приводят к преуменьшенным величинам удельных весов. Достаточное измельчение угля дает возможность значительно сократить длительность опытов.

Харкинс и Эвинг [352]) применяли предварительное обезгаживание угля перед определением его истинного удельного веса. Навеска угля, помещенная в стеклянную трубку, нагревалась до 600° при одновременной откачке высоковакуумным насосом. По достижении вакуума в 10^{-4} *мм* ртутного столба, не изменявшегося часами, трубка запаивалась. По ее охлаждении до комнатной температуры конец трубки вскрывался под слоем жидкости, которая заполняла внутренность трубки и поры угля. Далее определение велось обычным путем. Результаты опытов авторов для одного из американских противогазовых углей и различных жидкостей приведены в табл. 90 (третья графа таблицы предназначена для даль-

Таблица 90

Жидкость	$d\ \frac{г}{см^3}$	Объем пор в %
Ртуть	0,865	—
Вода	1,843	53,4
Пропиловый спирт	1,960	55,9
Хлороформ	1,992	56,6
Бензол	2,008	56,8
Бензин	2,042	57,9
Сернистый углерод	2,057	58,0
Ацетон	2,112	59,0
Этиловый спирт	2,120	59,2
Пентан	2,129	59,3

нейшего). Из таблицы следует, что применение ртути и воды приводит к весьма значительным отклонениям в величине удельного веса; эти жидкости в несовершенной степени заполняют поры угля и поэтому непригодны для опытов. Как и в приведенных выше опытах Хӧнига, не применявшего предварительного обезгаживания, истинный удельный вес одного и того же образца угля по опытам Харкинса и Эвинга зависит в довольно широких пределах (1,96—2,13) от природы пикнометрической жидкости.

По опытам Руффа и Бакке [383], истинный удельный вес неактивированных древесных углей заключается в пределах от 1,32 до 1,52 *г/см*³ и для активированных от 1,82 до 2,02 *г/см*³, приближаясь к удельному весу графита. Как правило, истинный удельный вес угля после активирования всегда больше, чем до активирования.

114. Кажущийся удельный вес угля. Для вычисления кажущегося удельного веса сорбента необходимо знать вес сорбента и объем его зерен или частичек, включающий объем пор. Если зерна сорбента, например активного угля, достаточно велики (диаметр 1,5 *мм* и более), то по Кубелька* легко осадить на поверхности зерен пленку парафина, препятствующую проникновению жидкости в поры угля. Удельный вес зерен, обработанных таким образом, определяется обычным путем в пикнометре. Кажущийся удельный вес угля находится путем деления веса зерен до обработки парафином на найденный объем зерен. Этот метод основан на предположении, что объем зерен угля остается практически неизменным после пропитывания угля парафином, заполняющим только его поры.

Рис. 89.

По Кубелька определение кажущегося удельного веса угля ведется следующим образом: навеска высушенного угля помещается в расплавленный парафин, и для удаления избытка парафина уголь высыпается на сетку, находящуюся в воронке, с двойными стенками, обогреваемой горячей водой; через некоторое время избыток парафина стекает. Таким путем удается совершенно закупорить парафином наружные поры зерен угля. Дальнейший ход определения уже описан выше. По опытам Кубелька аусситский противогазовый уголь ($d = 1{,}25—1{,}75$ *мм*) имеет кажущийся удельный вес 0,33 *г/см*³.

Ртуть не смачивает поверхности угля и не заполняет поры угля, содержащие воздух. Это свойство ртути позволяет применить ее для определения кажущегося удельного веса зерненного угля.

На рис. 89 изображен с небольшими изменениями прибор, описанный Тюлюковым, состоящий из цилиндрического сосуда *A* с вместимостью около 15—20 *см*³, с пришлифованной пробкой *B*, переходящей в капилляр с внутренним диаметром около 2 *мм*, запираемый краном *D*. Около дна сосуда имеется сужение, на котором расположена металлическая сетка *E*. Вторая сетка *E* кладется поверх слоя угля и прижимается пробкой *B*. При помощи

* P. Kubelka, Диссертация, Прага, 1925 г. Цитировано по Кжилю [529].

толстостенного каучука сосуд A соединен с бюреткой F. Перед опытом определяется уровень ртути в бюретке, соответствующий полному заполнению сосуда A ртутью до метки C в капилляре. Для этой цели обе металлические сетки E помещаются в сосуд A, который плотно закрывается слегка смазанной пробкой B, привязываемой к сосуду проволокой за стеклянные ушки. При открытом кране D в бюретку F наливается ртуть до тех пор, пока она не достигнет капилляра. Осторожным дальнейшим поднятием бюретки доводят уровень ртути в капилляре до метки, замечая одновременно уровень ртути в бюретке, который должен находиться в нижней ее части. Опуская бюретку F, переводят ртуть из сосуда A в бюретку. В таком виде прибор готов для опыта.

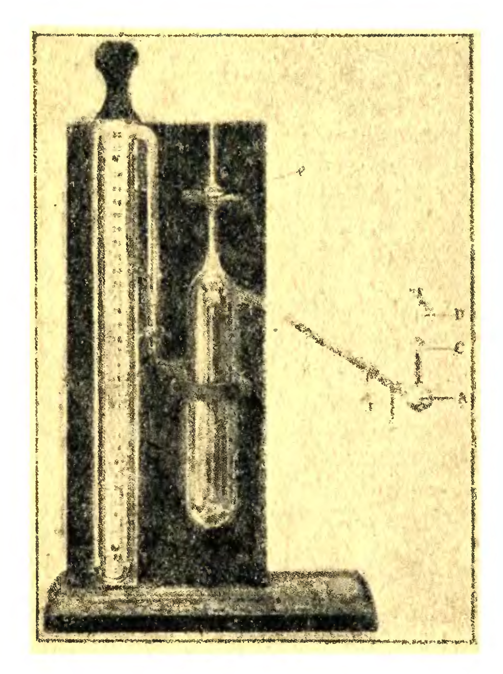


Рис. 90.

Навеска около 10 $см^3$ высушенного зерненного угля высыпается на сетку E в сосуд A, накрывается другой сеткой E, и прибор собирается, как указано выше. Осторожным опусканием бюретки заставляют ртуть заполнять сосуд A до тех пор, пока ртуть не достигнет метки C, после чего отсчитывают уровень ртути в бюретке. Разность объемов ртути в бюретке, отвечающая первоначальному отсчету и отсчету после опыта, дает объем зерен угля. Путем деления веса угля на найденный объем, находят кажущийся удельный вес угля.

Иногда применяют некоторое откачивание воздуха из сосуда A, содержащего уголь, перед заполнением его ртутью. Откачка ведется водоструйным насосом, присоединяемым к трубке у крана C; при откачке резиновая трубка, соединяющая сосуд A и бюретку F, зажимается винтовым зажимом. Откачивание угля приводит к заполнению ртутью больших пор и углублений в угольных зернах. По опытам Харкинса и Эвинга [252)] более сильная откачка (табл. 90) приводит к заполнению ртутью мелких пор.

На этом же принципе основан прибор Хербста, изображенный на рис. 90, который одновременно может применяться для определения истинного удельного веса угля. Прибор состоит из колбочки A, соединенной капиллярной трубкой и краном C с сосудом D. Колбочка A присоединяется при помощи шлифа E к стеклянной трубке с краном J, в свою очередь связанной шлифом с остальной частью прибора. Кран P соединяет систему с водоструйным насосом.

Навеска угля m грамм взвешивается в колбочке A. После присоединения колбы A к прибору производится откачка воздуха из прибора, при открытых кранах P и J, закрытом C до некоторого давления, отмечаемого манометром. Кран J закрывается, некоторое количество ртути наливается в сосуд D, и после открывания крана C ртуть заполняет свободное про-

странство в сосуде A до крана J. Прибор разъединяется в шлифе K, избыток ртути из сосуда D выливается, и колбочка A, соединенная с трубкой J, взвешивается (P_1 — вес ртути, заполнившей колбу A). Такой же опыт проводится в отсутствии угля, и определяется вес ртути P_2, заполнившей пустую колбочку A до крана J. Частное $\frac{P_2 - P_1}{13,55}$ будет равно объему зерен угля, и кажущийся удельный вес δ выразится:

$$\delta = \frac{m \cdot 13,55}{P_2 - P_1}. \qquad 356$$

Применяя вместо ртути другую жидкость, возможно в этом же приборе определить истинный удельный вес угля, поступая описанным образом. В качестве жидкости Хербст применял воду. Мы уже убедились в том, что вода плохо вытесняет адсорбированные углем газы и недостаточно хорошо смачивает поверхность угля; поэтому она мало пригодна для этой цели. Применению многих других жидкостей мешает их растворяющее действие на смазку кранов и шлифов.

Таблица 91

Уголь	$\delta \frac{г}{см^3}$
Из скорлупы кокосовых орехов	0,430
Из скорлупы бабасоновых орехов	0,330
Из кедрового дерева	0,103
Из сикаморового дерева . .	0,097

В табл. 91 приведены значения кажущихся удельных весов различных углей по опытам Чанея, Рей и Джона [358].

115. Гравиметрический удельный вес. Гравиметрический удельный вес сорбента представляет собой вес 1 *см*³ слоя сорбента, выраженный в граммах. Мы уже имели случай выяснить теоретически (стр. 201), что вес единицы объема однородных шарообразных зерен одинакового размера не зависит от их диаметра. Это положение в удовлетворительной степени оправдывается на опыте для углей, зерна которых получены дроблением и рассеиванием на фракции с близкими просветами верхнего и нижнего сит для каждой фракции. В табл. 92 приведены опыты Тюлюкова для активного угля, подтверждающие практическую независимость гравиметрического удельного веса угля от диаметра зерен.

Таблица 92

Диаметр зерен в *мм*	$\Delta \frac{г}{см^3}$
2,1	0,24
1,8	0,25
1,5	0,24
1,0	0,23
0,75	0,23
0,50	0,22

Для угля неоднородного зернения гравиметрический удельный вес, как правило, возрастает, так как мелкие зерна частично заполняют промежутки между крупными.

Определение гравиметрического удельного веса угля обычно производится весьма простым способом: в мерный цилиндр от 100 до 500 *см*³ вносится малыми порциями уголь при легком утряхивании боковыми толчками до постоянства объема. Отметив величину последнего, уголь высыпают и взвешивают. Деля вес угля на найденный объем, получают грави-

метрический удельный вес угля Δ, соответствующий его влажности (f процентов). Часто перечисляют найденный вес на сухой уголь или на уголь с определенной влажностью. Гравиметрические веса сухого угля Δ_c или имеющего определенную влажность f_0 процентов (Δ_0) выразятся *:

$$\Delta_c = \Delta \frac{(100 - f)}{100}, \quad 357$$

$$\Delta_0 = \Delta \frac{(100 - f)}{100 - f_0}. \quad 358$$

Вообще гравиметрический удельный вес зависит от способа наполнения цидиндра углем. Так по опытам Понндорфа и Киппинга ** гравиметрический вес угля фирмы Байер, насыпанного в мерный цилиндр, без утряхивания равен $\Delta = 0{,}319$ $г/см^3$, при нормальном утряхивании $\Delta = 0{,}327$ $г/см^3$ и в результате сильного утряхивания $\Delta = 0{,}358$ $г/см^3$. Кроме того гравиметрический удельный вес несколько зависит от размера цилиндра, так как для более высокого слоя угля наблюдается более плотная набивка нижних слоев под тяжестью вышележащих. Эти обстоятельства приводят к необходимости определенного стандарта работы при определении гравиметрического удельного веса в испытательных лабораториях.

Мы уже убедились в том, что для зерен угля, однородных по размеру, гравиметрический удельный вес практически не зависит от диаметра зерен. Это возможно только в том случае, когда объем самих зерен, помещающихся в единице объема сосуда, не зависит от их диаметра. В таком случае гравиметрический удельный вес прямо пропорционален кажущемуся. В первом приближении эти соображения подтверждаются на опыте.

Таблица 93

Уголь	Δ $\frac{г}{см^3}$	δ $\frac{г}{см^3}$	$\frac{\delta}{\Delta}$
Специальный	0,270	0,494	1,50
Леверкузенский	0,320	0,517	1,61
Грабовый	0,420	0,672	1,60
Ореховый	0,620	1,036	1,67
		Среднее	1,60

В табл. 93 приведен соответствующий подсчет, согласно опытам Хербста [528]. Значение отношения $\frac{\delta}{\Delta}$ близко к постоянству для различных углей. В виде первого приближения мы можем написать:

$$\delta = 1{,}60 \cdot \Delta. \quad 359$$

* Опыт повторяют несколько раз и вычисляют средний гравиметрический удельный вес.

** W. Ponndorf und H. Kipping, „Beitr. Klin. Tuberk.“, 68, 751 (1928).

Согласно (304) мы имеем отношение объема зерен к объему слоя зерен, равное 0,605. Обратная величина этого отношения 1,65 представляет собой теоретическое значение коэфициента в формуле (359), удовлетворительно совпадающее с величиной, найденной на опыте (1,60).

Гравиметрические удельные веса различных углей заключаются в пределах от 0,03 до 1 $г/см^3$. Иногда ради практических удобств гравиметрический удельный вес выражают в граммах на литр. Тогда он носит название „литраж" и получается умножением на 1000 гравиметрического удельного веса, вычисленного обычным способом ($г/см^3$).

116. Пористость активных углей. В отделе о капиллярной конденсации мы убедились в той большой роли, которую играет пористость сорбентов в сорбционных процессах. Ее роль возможно расценивать двояко: во-первых, в качестве фактора, определяющего статическую величину сорбции (при капиллярной конденсации), во-вторых, как важного фактора в кинетике сорбции для сорбционных процессов любой физической природы (стр. 118).

Суммарная пористость сорбентов характеризуется относительным объемом пор, выраженным в процентах, приходящимся на долю пор в некотором объеме пористого материала (объем промежутков между зернами сорбента в расчет не принимается). Качественный характер пористости определяется объемной характеристикой пор.

Суммарная пористость сорбента легко вычисляется, если известны истинный (d) и кажущийся (δ) удельные веса. Для некоторой навески m грамм сорбента объем зерен сорбента (не включающий объема промежутков между зернами) $V_з$ и объем плотного материала сорбента (не имеющего пор) V_c выразятся:

$$V_з = \frac{m}{\delta}, \quad V_c = \frac{m}{d}.$$

По определению суммарной пористости (обозначение P):

$$P = \frac{(V_з - V_c)\cdot 100}{V_з} = \frac{\left(\frac{m}{\delta} - \frac{m}{d}\right)\cdot 100}{\frac{m}{\delta}} = \frac{(d-\delta)\cdot 100}{d}\ \%, \qquad 360$$

где разность $V_з - V_c$ представляет собой объем пор в навеске сорбента.

В табл. 94 приведены величины суммарной пористости различных противогазовых углей по опытам Хербста [528] *.

Таблица 94

№ угля	Уголь	$d\ \frac{г}{см^3}$	$\delta\ \frac{г}{см^3}$	P %
1	Из скорлупы кокосовых орехов .	1,5627	1,326	15,1
2	Ореховый	1,6435	1,028	37,5
3	Грабовый	1,4517	0,6717	53,7
4	Леверкузенский	1,669	0,5174	77,3
5	Эпонит специал.	1,876	0,4037	78,7

* Для заполнения пор угля применялась вода. Так как в выражение суммарной пористости входит истинный удельный вес d, то все факторы, влияющие на величину d, будут отражаться и на величине P. См. например табл. 90 на стр. 276.

Из таблицы следует, что суммарная пористость различных противогазовых углей колеблется в пределах от 15 до 79%.

Качественный характер пористости определяется объемной характеристикой пор сорбента (стр. 91):

$$w = f(r), \qquad 155$$

где r — радиус пор и w — диференциальный обьем пор. Абсолютная величина объема пор для единицы массы сорбента, радиус которых заключается в пределах от r до $r + \Delta r$, выразится:

$$\Delta W = f(r) \cdot \Delta r. \qquad 361$$

Если W_0 — суммарный объем пор для единицы массы сорбента

$$\left(W_0 = \frac{1}{\delta} - \frac{1}{d}\right),$$

то частное $\frac{\Delta W \cdot 100}{W_0}$ выразит в процентах долю общего объема пор, приходящуюся на поры с радиусами, лежащими в пределах от r до $r + \Delta r$.

Назовем эту величину диференциальной пористостью сорбента и обозначим $P_{\Delta r}$. Согласно (361)

$$P_{\Delta r} = \frac{100 \cdot \Delta W}{W_0} = \frac{100 f(r) dr}{W_0}. \qquad 362$$

Диференциальная пористость $P_{\Delta r}$ является функцией радиуса пор и зависит от величины приращения радиуса Δr, которая обозначается в виде индекса у буквы P.

Для вычисления объемной характеристики пор определяют на опыте изотерму капиллярной конденсации пара жидкости, хорошо смачивающей стенки сорбента. Методика измерений изложена в § 41, а способ вычисления и графического построения объемной характеристики пор — в § 36. Если объемная характеристика пор задана графически, то не представляет труда согласно графику составить выражение (361) для ΔW и по формуле (362) вычислить диференциальную пористость сорбента.

Значения диференциальной пористости кровяного угля, вычисленные согласно опытам Густавера [124], исследовавшего сорбцию паров спирта и уксусной кислоты при 20°, приведены в табл. 95 *.

В таблице через p обозначено равновесное давление пара, а через p_s — давление насыщенного пара при той же температуре.

Из опытов Густавера следует, что в сорбции ∽ 75% пара от максимальной величины поглощения принимают участие весьма мелкие ультрапоры угля в среднем с радиусом $r = 6{,}2 \cdot 10^{-8}$ *см.* Лэмб, Вильсон и Чаней [341] оценивают средний радиус ультрапор угля, принимающих участие в капиллярной конденсации, в $5 \cdot 10^{-7}$ *см.* Значения того же порядка дают Лоури и Хьюлет [351] (от $2{,}8 \cdot 10^{-7}$ до $9{,}2 \cdot 10^{-7}$ *см*).

Адсорбирующая поверхность активного угля. Этот вопрос изложен в IV главе в § 66 (стр. 178).

* Объем пор 1 *г* угля W_0 принят 0,820 *см*³/*г*, как средний результат из опытов различных серий со спиртом и уксусной кислотой.

Таблица 95

Объем жидкости, сорбированной 1 г угля ($см^3$)	Относительное давление $\frac{p}{p_s}$		Радиусы пор $r \cdot 10^8$, вычисленные из опытов			Диференциальная пористость		
	C_2H_5OH	CH_3COOH	C_2H_5OH	CH_3COOH	Среднее	Средний радиус	$\Delta r \cdot 10^3$	$P_{\Delta r}$
0,286	0,014	Не измеримы	2,4	—	2,4			
						$<3{,}2 \cdot 10^{-8}$	3,2	47,7%
0,382	0,040		3,2	—	3,2			
0,477	0,086	0,004	4,3	4,3	4,3	$3{,}75 \cdot 10^{-8}$	1,0	11,3 „
						$5{,}02 \cdot 10^{-8}$	1,45	11,8 „
0,572	0,16	0,010	5,7	5,8	5,75			
0,667	0,40	0,125	11,4	11,1	11,25	$8{,}50 \cdot 10^{-8}$	5,50	11,6 „
						$>11{,}25 \cdot 10^{-8}$	∞	17,6 „
0,763	0,75	0,58	36,4	42,3	39,8			

117. Электропроводность активных углей. Электропроводность активного угля может характеризовать состояние углерода в угле: графитированные угли лучше проводят электрический ток, чем аморфные. Кроме того важно знать электропроводность угля при регенерации отработавшего угля путем нагревания массы его пропусканием электрического тока (джоулевым теплом).

Электропроводность каждого образца активного угля зависит от его зернения и наличия сорбированных газов. Для определения электропроводности угля служат приборы весьма простого устройства. Прибор Хербста [353)] состоял из стеклянного цилиндра с диаметром около 35 *мм* и высотой 220 *мм*, укрепленного в деревянной подставке. На дне цилиндра находилась латунная пластинка, служившая электродом. В качестве второго электрода применялся латунный поршень, содержавший внутри свинец и весивший около 1 *кг*. Для опыта в стеклянный цилиндр насыпалось около 90—100 $см^3$ угля определенного зернения. Для уплотнения слоя угля заставляли поршень несколько раз падать на него с определенной высоты (около 3 *см*). В результате равномерно уплотненный слой угля находился под давлением веса поршня (около 0,1 $кг/см^2$). Электроды включались в электрическую цепь, состоявшую из аккумулятора и миллиамперметра. Зная электродвижущую силу аккумулятора E, сопротивление внешней цепи r, которым практически возможно пренебречь, сечение слоя угля S, его длину L и измеряя силу тока J, легко вычислить удельную электропроводность слоя угля μ:

$$\mu = \frac{J \cdot L}{E \cdot S}. \qquad 363$$

Руфф, Шмидт и Ольбрих [382)] применяли прибор несколько отличный по устройству и прессовали слой порошкообразного угля, применяя давление в 175 $кг/см^2$. Для измерения сопротивления слоя авторы пользовались мостиком Уитстона.

В табл. 96 приведены результаты опытов Хербста [353], полученные на описанном выше приборе.

Таблица 96

№ угля	Температура при получении угля в °С	Электропроводность в миллиамперах	Длительность нагревания
1	700	0,004	—
2	700—800	0,080	—
3	700—800	0,160	—
4	900	1,30	10 часов
5	900	1,60	—
6	1000	3,50	—
7	1100	19,00	—
8	1100	35,00	—
9	1150	67,00	—
10	1200	210	1 час
11	1200	230	3 часа
12	1200	250	3 „
13	1300	270	4 „
14	1300	310	10 часов
15	1400	340	8 „

По мере повышения температуры получения угля электропроводность угля возрастает. Для угля, прокаливаемого при 1200°, наблюдается резкое повышение электропроводности, связанное с сильным графитированием всей массы угля; начало графитирования поверхности угля уже заметно при 1100°.

III. Сравнительное исследование сорбционных свойств углей

118. Сорбционные свойства неактивированных и активированных углей. Рассмотрим количественные результаты эффекта активирования, сравнивая активность исходных неактивированных углей и активных углей в отношении газообразных, парообразных и растворенных веществ. В табл. 97 содержатся данные опытов Руффа и Рознера [377], исследовавших адсорбцию аргона, углекислого газа, аммиака и фенола из водного раствора неактивированным обессмоленным ольховым углем (стр. 238) и углем, полученным путем его активирования *. Величины адсорбции различных газов соответствуют одинаковым равновесным концентрациям C (давлениям p) и выражены как для газов, так и растворенных веществ в миллимолях на грамм угля. Через C_0 в таблице обозначена начальная концентрация раствора фенола (стр. 239).

Из таблицы следует, что адсорбционная способность неактивированного ольхового угля ничтожна для растворенных веществ ** и довольно велика для газообразных, в особенности для углекислого газа и аммиака. Процесс активирования резко повышает активность угля в отношении растворенных веществ (в 50 раз) и в значительно меньшей степени для газов (в 4 раза), причем для различных газов это возрастание активности практически оди-

* Активность по фенолу исходного угля ∽ 0,4, активированного 18,9.

** Другие растворенные вещества — анилин, сулема, щавелевая кислота и т. д.— ведут себя аналогично фенолу.

Таблица 97

Условия опыта	$C_0 = 106{,}3 \frac{мМ}{л}$		$T=273°$, $C=41{,}2 \frac{мМ}{л}$, $p=700$ мм Hg			$T=243°$, $C=46{,}2 \frac{мМ}{л}$, $p=700$ мм Hg		
	Фенол		$a \frac{мМ}{г}$			$a \frac{мМ}{г}$		
	$C \frac{мМ}{л}$	$a \frac{мМ}{г}$	Ar	CO_2	NH_3	Ar	CO_2	NH_3
Угли:								
Неактивированный . .	106	0,01	0,127	0,737	1,73	0,181	1,09	2,23
Активированный	86,2	2,01	0,492	2,95	6,66	0,710	4,23	9,57
Увеличение адсорбции в результате активирования . .	—	50	3,9	4,0	3,9	3,9	3,9	4,3

наково. Для других исходных углей наблюдается та же закономерность, но количественные эффекты, создаваемые активированием, иные.

В табл. 98 приведены измерения адсорбции аргона (Руфф [377]) различными неактивированными и активированными углями, которые показывают, что для других углей, например из скорлупы кокосовых орехов, активирование увеличивает активность угля по аргону всего лишь в 1,5 раза.

Таблица 98

$T=273°$, $C=44{,}7 \frac{мМ}{л}$, $p=760$ мм Hg

Уголь	$a \frac{мМ}{г}$		Увеличение адсорбции
	Неактивир.	Активир.	
Из кокосовых орехов	0,46	0,71	1,5
Ацетиленовая сажа	0,12	0,28	2,3
Ольховый	0,13	0,49	3,9

Подчеркнутое расхождение между увеличением адсорбции газов и растворенных веществ, в результате активирования угля, в более резкой форме сказывается на углях, образующихся в порошкообразном виде при разложении органических веществ. Так пиперонал при нагревании до 200° распа-

дается на пирокатехиновый альдегид и углерод*. Таким путем Чуфаровым[411] был получен уголь и подвергнут исследованию как в неактивированном виде, так и после активирования углекислотой при 800°. В табл. 99 приведены величины адсорбции углекислого газа и фенола из водного раствора неактивированным и активированным углем из пиперонала. В результате активирования наблюдалось увеличение адсорбции фенола в 36 раз и углекислого газа в 1,06 раза, т. е. всего на 6%.

Таблица 99

Условия опыта	$C_0 = 106{,}3\ \frac{мМ}{л}$		$T = 293°$, $C = 41{,}6\ \frac{мМ}{л}$ $p = 760$ мм Hg
Уголь	Фенол		CO_2
	$C \cdot \frac{мМ}{л}$	$a\ \frac{мМ}{г}$	$a\ \frac{мМ}{г}$
Неактивированный	104,8	0,15	2,58
Активированный	52,0	5,43	2,74
Увеличение адсорбции . . .	—	36	1,06

Наш обзор являлся бы односторонним, если бы мы не привели исследований сорбции парообразных веществ, а также растворенных веществ с различными величинами частиц (молекул) для неактивированных и активированных углей. Ниже мы также сравним динамическую активность неактивных и активных углей.

В табл. 100 приведены опыты Руффа и Маунтера[402], исследовавших адсорбцию фенола, метиленовой голубой и конго красной неактивированными углями различного измельчения и активными норитом и супра-норитом. Исходным продуктом для получения последних углей служил неактивированный древесный уголь, применявшийся для опытов. Перечисленные растворенные вещества имели различный размер частиц: фенол являлся примером вещества с нормальным размером молекулы ($M = 94{,}05$), краска метиленовая голубая имела большие молекулы (по Лунге-Берлю ее формула $C_{16}H_{18}N_3SCl + H_2O$ и $M = 373{,}8$), а раствор краски конго красной представлял собою коллоидный раствор. Для сравнения в таблице приведены опыты с графитом Эчесона, не поддающимся активированию.

Как показывают опыты, активирование древесного угля, обладающего первичной пористой структурой (древесины), приводит к значительному возрастанию величины адсорбции растворенных веществ вне зависимости от

---

* $CH_2{<}^{O-}_{O-}C_6H_3-C{<}^{O}_{H} \longrightarrow {}^{HO-}_{HO-}C_6H_3-C{<}^{O}_{H} + C$

пиперонал — пирокатехиновый альдегид — углерод

Таблица 100

Начальные концентрации растворов *		106,3 $\frac{мМ}{л}$	0,1 %	
Уголь	Диаметр частиц в *мм*	$a\ \frac{мМ}{г}$	$a\ \frac{мг}{г}$	$a\ \frac{мг}{г}$
		Фенол	Метиленовая голубая	Конго красная
Древесный неактив.	1,0	0,302	0,1	3
„ „	0,25	0,414	0,4	5,7
„ „	0,01	0,664	3,8	7,7
Норит	—	2,02	180	—
Супра-норит	—	5,75	496	100 **
Графит Эчесона	0,200	0,0064	1,3	0,7
То же, измельчен.	0,090	0,0213	1,6	1,3
„ в ступке	0,004	0,0234	3,0	5,6
То же, измельчен.	0,009	0,0405	7,2	11,0
„ в шаровой мельн.	0,004	0,161	12,0	33,0

размеров их частиц. Этот эффект в основном обязан увеличению адсорбирующей поверхности угля, связанной с расширением пор, которые становятся более проходимыми для больших частиц растворенных веществ. Увеличение удельной поверхности достигается также путем измельчения неактивированного угля. При уменьшении диаметра частиц в 100 раз удельная внешняя поверхность зерен угля возрастает примерно в 100 раз (предполагая, что частицы угля имеют форму кубиков); адсорбционная способность для исследованных веществ увеличивается только в несколько раз.

Не поддающийся активированию графит Эчесона обладает заметной адсорбционной способностью, которая увеличивается в 10—40 раз в результате его более совершенного измельчения. Мы еще вернемся к анализу этого явления.

Особый интерес представляет исследование эффекта активирования саж, не обладающих мелкой пористой структурой и имеющих легко доступную поверхность для больших молекул растворенных веществ. В этом случае изменение величины адсорбции в результате активирования будет в основном зависеть от изменения свойств поверхности, а не от увеличения ее величины. В табл. 101 приведены опыты Руффа и Маунтера [402] для неактивированной и активированной углекислым газом ацетиленовой сажи. В качестве растворенных веществ, помимо уже известных из приведенных выше таблиц, применялся раствор окрашенной сахарной патоки мелассы (25 *г* мелассы на 1 *л*). Вещества, окрашивающие патоку, являются высокомолекулярными и коллоидными органическими соединениями. Адсорбционная способность саж выражена в процентах обесцвечивающего действия (уменьшение концентрации раствора в процентах по отношению к начальной концентрации раствора).

* 1 *г* угля перемешивался 2 часа с 100 *см*³ раствора.
** Полное обесцвечивание.

Таблица 101

Сажа	Адсорбция в процентах			
	Фенол	Метиленовая голубая	Конго красная	Мелясса
Неактивированная	4,5	45	93	71,5
Активированная	19,6	99,97	99	76,5

Активирование сажи приводит к значительному увеличению адсорбции фенола; величина адсорбции высокомолекулярного вещества — метиленовой голубой, возрастает в меньшей степени. Сорбция коллоидных веществ — конго красной и окрашивающего вещества мелясcы, весьма значительна для неактивированной сажи и практически не изменяется в результате активирования. В этом отношении поведение высокомолекулярных и коллоидных веществ аналогично газам при их адсорбции на активированных и неактивированных углях (табл. 97).

Экспериментальные данные, приведенные в табл. 97—101, позволяют следующим образом оценить количественный результат процесса активирования:

1. Неактивированные угли обладают ничтожной адсорбционной способностью в отношении растворенных веществ с нормальным размером молекулы (например фенол, анилин и т. п.), относительно мало возрастающей по мере измельчения неактивного угля. В результате активирования способность угля адсорбировать растворенные вещества весьма резко увеличивается (в несколько десятков раз) и этот эффект является не только результатом возрастания удельной поверхности угля, но главным образом зависит от изменения свойств поверхности.

2. Газообразные вещества (Ar, N_2, CO, CO_2 и NH_3) в интервале температур, значительно удаленном от их критических температур, адсорбируются неактивированным углем, причем по числу адсорбированных молекул величина адсорбции некоторых газов на неактивированных углях превышает адсорбцию растворенных веществ на активных углях (ср. в табл. 97 адсорбцию NH_3 и C_6H_5OH). Активирование угля приводит к увеличению адсорбции газов в 1,5—5 раз, в зависимости от природы угля. Является характерным практически одинаковое возрастание адсорбции для всех исследованных газов (табл. 97), которое в основном повидимому связано с соответствующим увеличением удельной поверхности.

3. Высокомолекулярные вещества, близкие к коллоидам, а также вещества в коллоидном состоянии ведут себя аналогично газам в случае углей, с доступной поверхностью. Активирование пористых углей, например древесных, весьма сильно увеличивает сорбцию коллоидных веществ, вероятно за счет значительного возрастания сорбирующей поверхности для рассматриваемых частиц по причине увеличения размеров пор угля, становящихся доступными для коллоидных частиц.

По (7) величина адсорбции единицей массы угля выражается:

$$a = \alpha \cdot s,$$

где a — адсорбция единицей поверхности угля и s — его удельная поверхность для адсорбируемых частиц, определяющаяся поверхностной характеристикой пор и размером частиц адсорбируемого вещества. Согласно общим выводам, определяющим фактором для величины адсорбции газов, высокомолекулярных и коллоидных веществ является удельная поверхность угля s; напротив для растворенных веществ с нормальным размером молекул — состояние поверхности угля (т. е. величина a). Таким образом в качестве весьма грубого приближения можно сказать, что в результате активирования **обессмоленного угля** (стр. 238) величина адсорбции газов, высокомолекулярных и коллоидных веществ увеличивается примерно во столько раз, во сколько раз возрастают соответствующие этим веществам удельные (адсорбирующие) поверхности. В противоположность этому, для растворенных веществ с нормальным размером молекул увеличение a в основном определяет возрастание активности угля.

Наибольший эффект, создаваемый активированием угля, наблюдается при сорбции паров. Для капиллярной конденсации пара важна хорошо развитая пористая структура угля и хорошая смачиваемость его поверхности ожиженным паром. В результате активирования удаляются посторонние вещества, сорбированные поверхностью угля и заполнявшие его поры, а также сгорает графитовый слой, покрывавший поверхность угля, который образовался в результате разложения углеводородов и смол в процессе обугливания. При этом открываются отверстия недоступных ранее пор, и происходит общее увеличение пористости угля под действием активирующих газов. Все эти моменты до известного предела улучшают качество угля в отношении капиллярной конденсации.

Таблица 102

Уголь из		$a\ \frac{мМ}{г}$	Увеличение сорбции	$d\ \frac{г^*}{см^3}$	$\delta\ \frac{г}{см^3}$	P %	Процент объема пор, заполненных CCl_4
Железного дерева	неактивир.	0,195	1	1,46	0,89	39,0	4,6
	активир.	7,53	38,5	2,15	0,72	66,5	83,6
Дерева	неактивир.	0,072	1	—	0,46	—	—
	активир.	9,60	133	—	0,30	—	—
Скорлупы кокосовых орехов	неактивир.	0,305	1	1,46	0,96	34,1	9,1
	активир.	4,08	13,4	2,15	0,84	60,9	58
Лигнина . . .	неактивир.	0,195	1	1,43	1,09	24,9	9,1
	активир.	4,16	21,3	2,15	0,89	58,6	65
	активир.	17,6	90,3	2,15	0,31	85,8	65

В табл. 102 приведены опыты Бэркера [412], исследовавшего сорбцию насыщенных паров четыреххлористого углерода при $T = 297°$ различными неактивированными и активированными углями. Через a обозначена величина сорбции пара в миллимолях на грамм угля, d — истинный и δ — кажущийся удельные веса, P — пористость угля в процентах. В последней графе

* Для всех активных углей Бэркер принимает $d = 2{,}15$, несмотря на то, что его собственные измерения дают несколько меньше величины (пикнометрические опыты с водой в качестве наполнителя пор).

таблицы приведен объем пор в процентах, заполненных жидкостью в результате капиллярной конденсации.

Согласно опытным данным табл. 102 активирование углей приводит к значительному увеличению их суммарной пористости в 2—2,5 раза и к увеличению величины сорбции пара в 13—133 раза в зависимости от природы угля. Сорбционная способность неактивированного угля весьма невелика и соответствует заполнению жидкостью 4—9% объема пор, что говорит за плохую смачиваемость (несмачиваемость) некоторой части поверхности пор угля-сырца.

Возрастание пористости угля приводит к увеличению скорости сорбции пара, что в связи с увеличением статической активности угля обусловливает весьма большое возрастание динамической активности угля. В табл. 103 приведены исследования динамической активности неактивированного березового угля и активированного водяным паром в лабораторной обстановке в отношении хлора и хлорпикрина. Условия опытов: зернение угля 2—2,5 *мм*, скорость воздуха на единицу сечения слоя $v = 0{,}5$ *л/мин см*^{2} (американские условия испытания), длина слоя $L = 5$ *см*. О способе выражения динамической активности см. на стр. 199.

В таблице приняты обычные буквенные обозначения: C_0 — концентрация пара в воздухе в *мМ/л*, Θ — время защитного действия в минутах. A_5 — динамическая активность слоя в *мМ/см*^{2} и a — статическая активность единицы объема слоя в *мМ/см*^{3}, определенная графически по кривой нарастания концентрации газа после момента проскока (стр. 230).

Таблица 103

Вещество	Уголь	$C_0\ \frac{мМ}{л}$	Θ мин.	$A_5\ \frac{мМ}{см^2}$	Увеличение динамической активности	$a\ \frac{мМ}{см^3}$
Хлор	Неактивир.	$4{,}3 \cdot 10^{-2}$	0,7	0,015	1	0,052
„	Активир.	$4{,}3 \cdot 10^{-2}$	22,0	0,47	31,4	0,44
Хлорпикрин .	Неактивир.	$0{,}79 \cdot 10^{-2}$	0,5	0,0044	1	—
„ .	Активир.	$0{,}79 \cdot 10^{-2}$	138	0,545	124	—

Результаты опытов указывают на весьма резкое возрастание динамической активности угля после его активирования (в 31—124 раза). Согласно (278а) и (289)

$$\Theta = \frac{a}{vC_0}(L - h),$$

т. е. время защитного действия слоя сорбента прямо пропорционально его статической активности („мертвый“ слой h от a не зависит). Поэтому увеличение Θ в результате активирования складывается из возрастания статической активности и скорости сорбции. Опытные данные указывают на меньшее возрастание статической активности по сравнению с временем защитного действия. Следовательно возрастание скорости сорбции (уменьшающее h) является важным следствием активирования.

В заключение мы отметим, что активирование угля приводит к весьма значительному увеличению сорбции парообразных и растворенных веществ, а также к большому увеличению его динамической активности. Несколько меньший эффект получается в результате активирования угля в отношении адсорбции газов *.

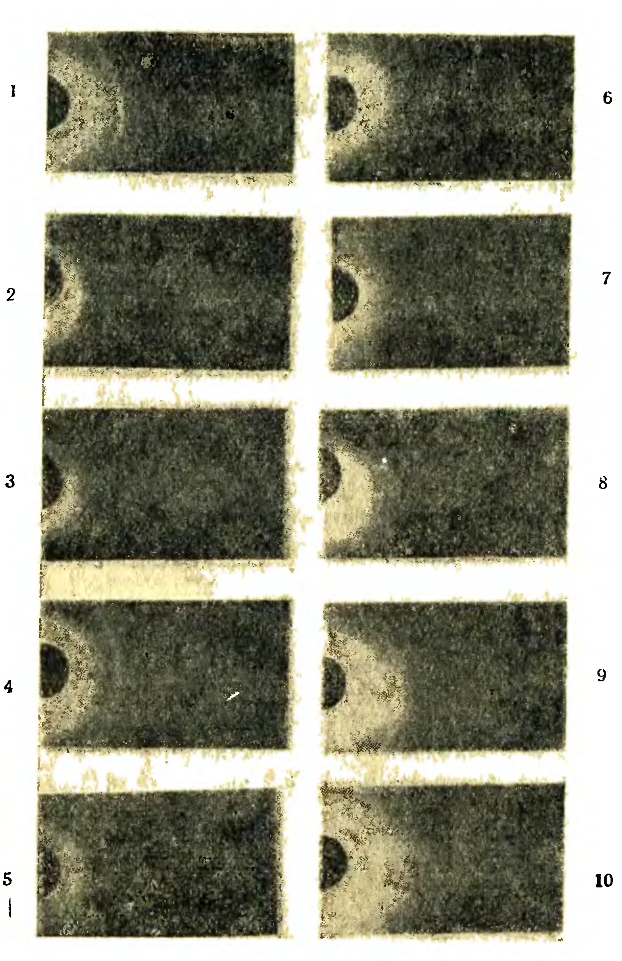


Рис. 91.

119. Рентгенографические исследования неактивированных и активированных углей. Рентгенографические исследования обычно имеют целью установить наличие кристаллической структуры в исследуемом материале и приблизительно оценить порядок размеров отдельных кристаллитов. Наиболее удобным является метод Дебая-Шеррера **, позволяющий применять порошкообразные материалы. О развитии кристаллической структуры судят по числу, интенсивности и ширине интерференционных линий на рентгенограммах.

Мы уже познакомились с фактом отрицательного влияния прокаливания угля-сырца при температуре выше 1000° на его способность к последующему активированию (рис. 82) и объяснили этот эффект графитированием поверхности угля. По исследованиям Эберта (см. Руфф и Маунтер [402]) рентгенограмма неактивированного древесного угля содержит заметные интерференционные линии, число и интенсивность которых возрастают по мере повышения температуры или длительности прокаливания угля. На рис. 91 приведены рентгенограммы этих углей:

Снимок 6 — неактивированный древесный уголь
„ 7 — неактивированный древесный уголь прокаленный при 1200°
„ 8 — неактивированный древесный уголь прокаленный при 1500°
„ 9 — нективированный древесный уголь прокаленный при 180)°

* И высокомолекулярных и коллоидных веществ при активировании саж.
** Debye und Scherrer. „Phys. Zt.“, 17, 277 (1916).

Для сравнения дан снимок 1 — графит Эчесона.

Сравнивая рентгенограммы углей и графита, мы приходим к выводу о том, что уголь-сырец либо сам в заметной степени графитирован, либо содержит в себе включения графитированного угля. По мере увеличения температуры прокаливания интенсивность линий значительно усиливается. Это свидетельствует о рекристаллизации угля в области высоких температур с образованием графитовой структуры.

По Руффу у Маунтеру [402] поверхность угля-сырца покрыта графитовой кожицей, образование которой мыслится следующим образом: продукт обугливания дерева, нагретый до 450°, содержит в порах довольно значительное количество смолистых веществ, по Чанею связанных с образовавшимися активными центрами (аморфным углем) в комплекс — первичный уголь. При более высокой температуре 700—850° этот комплекс разрушается, смолистые вещества и углеводороды диффундируют к более высокой нагретой периферии угольных зерен, где частично разлагаются с образованием инактивного кристаллического углерода. Опыт показывает, что при медленном термическом разложении органических соединений на нагретых поверхностях отлагается углерод в кристаллическом виде *.

При прокаливании угля-сырца эта графитовая кожица действует в качестве затравки и ускоряет графитирование основной массы угля. Удаление графитовой кожицы является важнейшей задачей при активировании угля, ведущей к освобождению поверхности угля от инактивного покрытия, закрывающего активную поверхность угля и препятствующего доступу сорбируемых молекул в часть его пор. Хорошо активированные угли не показывают на рентгенограммах следов интерференционных линий. Так, на снимке 5 рис. 91 изображена рентгенограмма угля супра-норит, полученного активированием как раз того угля-сырца, свойства которого мы обсуждали выше.

Прокаливание активированного угля в отсутствии воздуха при температурах выше 1000—1100° приводит к постепенному снижению активности угля в отношении растворенных веществ (например фенола). Это явление наблюдалось рядом авторов, из них Руфф и Маунтер [402] исследовали активность образцов прокаленных углей и их рентгенограммы. Зависимость между активностью углей по фенолу, выраженной в процентах, и температурой прокаливания угля в течение 80 мин. в отсутствии воздуха для различных технических углей изображена графически на рис. 92. Кривая *I* отвечает углю супра-норит, *II* — карбон 1, *III* — карборафин и *IV* — карбон 4. Изменение активности примерно одинаково для всех углей; прокаливание при 2700° понижает активность угля супра-норит на 95%. Одновременно рентгенограммы углей

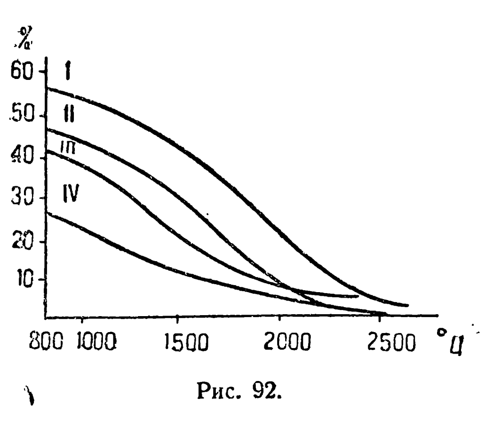


Рис. 92.

* См. например опыты K. Hofman und U. Hofman, „Ber.“, **59**, 2434 (1926); U. Hofman, „Ber.“, **61**, 1183, 2193 (1928).

супра-норит указывают на прогресирующее графитирование угля по мере повышения температуры прокаливания.

На рис. 91 снимок 5 отвечает исходному углю супра-норит
„ 4 „ углю супра-норит, прокаленному при 1500°
„ 3 „ „ „ „ „ 2000°
„ 2 „ „ „ „ „ 2500°
„ 10 „ „ „ „ „ 2700°

Сравнивая рентгенограммы прокаленных углей неактивированного и активированного, мы приходим к выводу о более высокой температуре графитирования для активированного угля. Это объясняется отсутствием центров (зародышей) в активном угле (графитовой кожицы), ускоряющих процесс графитирования. Ширина интерференционных линий позволяет оценить размер графитовых кристаллитов, образующихся в угле, примерно в 1 μ.

В табл. 104 приведены величины адсорбции ряда растворенных веществ с разным размером частиц на углях супра-норит, прокаленных при различных температурах.

Таблица 104

Температура прокаливания угля в °С	Фенол	Метиленовая голубая	Раствор мелассы	Истинный удельный вес угля
	$a\ \frac{мМ}{г}$	$a\ \frac{мг}{г}$	Процент обесцвечивания	$d\ \frac{г}{см^3}$
Исходный уголь	5,75	496	100	(2,22)
1500	4,13	—	96	2,218
1750	3,43	—	—	—
2000	2,44	199,7	89	2,064
2250	1,1	99	—	—
2500	0,51	55	61	1,978
2700	0,41	—	50	2,054

Условия опытов и способы выражения величин адсорбции изложены на стр. 287.

Из таблицы следует, что прокаливание угля приводит к значительному уменьшению величины адсорбции фенола и метиленовой голубой; в меньшей степени понижается адсорбция окрашенных веществ мелассы. Весьма характерным образом изменяется истинный удельный вес угля — по мере повышения температуры прокаливания он падает до известного предела, потом вновь начиная расти (2700°). Первое объясняется некоторым изменением формы пор угля в результате рекристаллизации, приводящей к их сужению и возможному замыканию некоторых из них. Одновременно с этим в результате графитирования удельный вес плотного материала угля увеличивается, и при 2700° этот эффект перекрывает первый. Описанное изменение пористости приводит к снижению удельной поверхности угля. Вероятно эта причина в основном вызывает уменьшение величины адсорбции окрашенных веществ мелассы (стр. 295).

Изложенные опыты приводят к следующим выводам:

1. Рентгенограммы активных углей не содержат интерференционных полос, указывающих на их кристаллическую структуру.

2. Прокаливание активного угля при высокой температуре (>1000°) приводит к снижению его активности и сопровождается рекристаллизацией угля с образованием графитовой структуры, обнаруживаемой на рентгенограммах.

3. Поверхность неактивированного угля покрыта тонким слоем графитированного неактивного углевода (графитовой кожицей), которая служит затравкой, ускоряющей графитирование угля-сырца при повышенной температуре.

4. Удаление графитовой кожицы является важнейшей задачей процесса активирования, ведущей к освобождению поверхности угля от неактивного покрытия, закрывающего активную поверхность угля и препятствующего доступу сорбируемых молекул в часть его пор.

120. О природе активности угля. Данные элементарного анализа указывают на довольно значительное содержание атомов посторонних элементов в активном угле. В свое время существовал целый ряд теорий, пытавшихся связать присутствие некоторых элементов в составе угля с его активностью. В последние годы многочисленными экспериментальными исследованиями доказано, что активными в адсорбционном смысле являются атомы или комплексы атомов углерода. По мере увеличения содержания углерода в активном угле его адсорбционная способность возрастает; наиболее активные технические угли, например супра-норит характеризуются высоким содержанием углерода (до 98—99%) (см. например табл. 81). С другой стороны, Руффу [389] удалось получить обработкой неактивного обессмоленного древесного угля хлором и бромом с последующим удалением этих веществ и продуктов реакции с ними неактивные угли, содержавшие 99,3% углерода, которые легко активировались. Таким образом активность угля несомненно связана с углеродом, составляющим основную массу угля.

Вопрос о природе активности угля фактически сводится к вопросу о природе активных участков поверхности. Мы определили активные участки поверхности или „особые места" как элементы поверхности, обладающие повышенными значениями адсорбционных потенциалов (стр. 63). Внутренняя поверхность зерен угля не представляет собой в молекулярном смысле гладкой поверхности, а имеет шероховатости молекулярных размеров. Атомы углерода, находящиеся на вершинах молекулярных возвышенностей, менее всего связаны с другими атомами и стремятся насытить свое сродство путем адсорбции молекул газа. Чем с меньшим количеством атомов углерода связан атом, образующий „острие" возвышенности, тем большим значением адсорбционного потенциала обладает рассматриваемое особое место поверхности. С этой точки зрения элементы плоской поверхности угля, имеющие небольшие величины потенциалов, мало активны в смысле адсорбции.

По Руффу [389] большинство атомов, составляющих аморфный уголь, беспорядочно расположены друг около друга и в большей или меньшей степени взаимно насыщают свои валентности, так что система таких атомов или их комплексов обладает близким к минимальному значением свободной энергии. Однако среди этих атомов находятся некоторые энергетически ненасыщенные, имеющие свободные валентности и в связи с этим некоторый избыток энергии. Такие атомы, лежащие на поверхности угля, представляют собой особые места поверхности с высокими значениями адсорбционных потенциалов.

Всякая причина, уменьшающая число энергетически ненасыщенных атомов, уменьшает активность угля. Одной из таких причин может

являться упорядочение расположения атомов, ведущее к выравниванию их сродства и приводящее к системе атомов энергетически однородных. Это явление как раз наблюдается для активного угля при его нагревании до высокой температуры. Первым следствием действия высокой температуры является энергетическое выравнивание всех атомов, не приводящее однако к их перемещению и правильному расположению в пространстве, отвечающему кристаллической решетке (графита). Такой уголь практически теряет свою активность (например по фенолу) по причине резкого уменьшения числа особых мест поверхности, но очевидно, не дает никаких изменений на рентгенограммах. Согласно номенклатуре Ринне * Руфф называет эту форму угля паракристаллической. Паракристаллический уголь по мнению Руффа не может быть активирован.

Дальнейшее повышение температуры или длительности нагревания приводит к упорядочению расположения атомов углерода в пространстве, размещающихся согласно кристаллической решетке графита, т. е. к рекристаллизации углерода. Одновременно на рентгенограммах появляются ясные признаки графитирования угля.

Особые места поверхности могут создаваться не только в случае аморфного угля. Мы уже убедились ранее, что мелко измельченный графит Эчесона обладает заметной адсорбционной способностью, возрастающей по мере дальнейшего его измельчения (см. табл. 105). В этом случае активными участками поверхности являются ребра и вершины микроскопических и молекулярных неоднородностей поверхности порошка графита, образовавшихся в процессе его механического дробления. При прокаливании порошка графита в течение 60 мин. при 2700° наблюдается уменьшение его адсорбционной способности, как следствие энергетического выравнивания атомов, образующих активные участки поверхности графита. Для иллюстрации сказанного в табл. 105 приведены опыты Руффа и Маунтера [402)] для порошка графита Эчесона с диаметром частичек в 0,009 *мм*.

Таблица 105

Растворенное вещество (0,1%-ный раствор)	$a \frac{мг}{г}$	
	Непрокал.	Прокал.
Фенол	3,8	2,8
Метиленовая голубая	7,2	4,5
Конго-красная	11,0	8,0

Мы уже выяснили ранее, что поверхность неактивированного угля покрыта графитовой кожицей, закрывающей активные участки поверхности аморфного угля. Однако поверхность графитовой кожицы физически неоднородна и имеет особые места с не слишком высокими потенциалами **. Довольно значительная адсорбция газов неактивированным углем (табл. 97) вероятно обусловлена наличием этих участков поверхности. При адсорбции растворенного вещества одновременно адсорбируются молекулы растворителя и растворенного вещества, конкурирующие друг с другом за обладание особыми местами поверхности, причем в адсорбции растворенного вещества

* F. Rinne, „Naturwiss", 13, 690 (1925).
** Предполагается, что уголь обессмолен.

повидимому преимущественно принимают участие наиболее активные участки поверхности. Если это допущение справедливо, то на малоценных особых местах графитовой кожицы растворенное вещество практически не будет адсорбироваться, что как раз отвечает опыту.

Частицы коллоидных растворов имеют относительно большую поверхность соприкосновения с адсорбентом, благодаря чему сила, возникающая между частицей и адсорбентом, может иметь столь значительную величину, что состояние поверхности адсорбента практически не будет отражаться на факте адсорбции. Вспомним, что неактивированные и активированные сажи, т. е. сорбенты с доступной для коллоидных частиц поверхностью, одинаково хорошо их адсорбируют

121. Сорбционная способность различных активных углей. Сравним вначале сорбционную способность различных активных углей в отношении газов и паров. В статическом смысле активность угля характеризуется величиной сорбции при определенных условиях опыта, отнесенной к единице массы (1 *г*) или единице объема (1 *см*³) слоя сорбента. Последний способ выражения активности обычно применяется для характеристики противогазовых углей. Если Δ — гравиметрический удельный вес угля, то между статической активностью, отнесенной к единице веса угля $\left(a \frac{мМ}{г}\right)$ и единице объема $\left(a \frac{мМ}{см^3}\right)$ существует следующее соотношение:

$$a \frac{мМ}{см^3} = a \frac{мМ}{г} \cdot \Delta \frac{г}{см^3}. \qquad 364$$

Адсорбционная способность ряда технических углей в отношении углекислого и сернистого газов была измерена Хербстом [528]. Величины адсорбции этих газов для равновесной концентрации $C = 25$ *мМ/л* приведены в табл. 106.

В таблице угли расположены по уменьшающейся величине адсорбции углекислого газа единицей массы угля. Относя величину адсорбции к единице объема слоя угля, мы получаем иной порядок, при котором первое место занимают плотные угли. Для сернистого газа мы имеем некоторое нарушение последовательности расположения углей: для углей 9 и 10 обнаруживается более значительное увеличение адсорбции сернистого газа, чем для соседних углей.

Если допустить, что сорбция углекислого и сернистого газов рассматриваемыми углями не сопровождается капиллярной конденсацией, то согласно (7) величина адсорбции газа единицей массы угля a выразится:

$$a = \mathfrak{a} \cdot s,$$

где $\mathfrak{a}$ — адсорбция газа на единице поверхности угля и s — удельная поверхность угля для данного газа. По (235) удельная поверхность угля, принимающая участие в адсорбции данного газа, определяется поверхностной характеристикой пор и величиной наименьшего радиуса пор, проходимого для молекул газа (стр. 129). Изменение величины адсорбции a при переходе к другому газу, например SO_2, зависит от изменения величины $\mathfrak{a}$ и s. Так как в нашем случае молекула SO_2 больше по размеру, чем молекула CO_2, то для нее будут являться проходимыми только поры, начиная с несколько большего радиуса. Если r_{CO_2} и r_{SO_2} — минимальные радиусы пор, проходи-

Таблица 106

№ угля	Уголь*	$\Delta \frac{г}{см^3}$	CO_2		SO_2		$\frac{a_{SO_2}}{a_{CO_2}}$
			$a \frac{мМ}{г}$	$a \frac{мМ}{см^3}$	$a \frac{мМ}{г}$	$a \frac{мМ}{см^3}$	
1	Специальный . .	0,270	1,90	0,513	12,0	3,24	6,31
2	Стасфуртский .	0,220	1,78	0,392	10,6	2,33	5,97
3	Кровяной	0,253	1,74	0,421	10,0	2,53	5,75
4	Супериор . . .	0,251	1,60	0,402	5,2	1,30	3,25
5	Карбон	0,520	1,56	0,812	5,0	2,60	3,20
6	Ореховый . . .	0,620	1,54	0,955	3,26	2,02	2,12
7	Кокосовый . . .	0,700	1,48	1,035	3,0	2,10	2,03
8	Из персиковых косточек . . .	0,600	1,36	0,816	—	—	—
9	Кальбаума . . .	0,219	1,32	0,302	5,8	1,27	4,39
10	Леверкузенский .	0,320	1,26	0,403	7,8	2,50	6,18
11	Грабовый	0,420	0,80	0,336	2,72	1,14	3,40

мые для молекул рассматриваемых газов и $r_{SO_2} > r_{CO_2}$, то удельная адсорбирующая поверхность для SO_2 будет менее, чем для CO_2 на величину (стр. 129):

$$\Delta s = \int_{r_{CO_2}}^{r_{SO_2}} f(r)dr, \qquad 365$$

где $\omega = f(r)$ есть уравнение поверхностной характеристики пор. Δs будет тем более по величине, чем относительно большим количеством пор с радиусами $r_{CO_2} < r < r_{SO_2}$ обладает уголь — к таким углям как раз относятся плотные угли из скорлупы орехов и косточек плодов.

Величина адсорбции газов на единице поверхности также непостоянна для различных углей, так как она определяется числом активных участков (особых мест) единицы поверхности, принимающих участие в адсорбции. Абсолютная величина адсорбции сернистого газа в несколько раз более, чем углекислого газа; это указывает с несомненностью на большее число особых мест единицы поверхности угля, связывающих молекулы SO_2. Для разных углей это возрастание числа особых мест, участвующих в адсорбции, может быть различно. Однако согласно статистическим законам следует ожидать одинакового распределения относительного числа особых мест различных сортов („активности“) в зависимости от величин их потенциалов. По этим соображениям относительное изменение величины адсорбции на единице по-

* Угли 1, 2 и 4 — обесцвечивающие порошкообразные угли; угли 2 и 4 приготовлены из дерева. Уголь 3 кровяной, фирмы Мерк. Уголь 5 получен активированием бурого угля на заводе Карбонверке-Ратибор. Угли 6 и 7 получены активированием угля из скорлупы грецкого и кокосового орехов. Для угля 8 исходным материалом служили обугленные персиковые косточки. Уголь 9 — обесцвечивающий порошок Кальбаума. Уголь 10 получен путем обугливания соснового дерева, пропитанного $ZnCl_2$ по германскому патенту № 290656. Диаметр зерен угля 1,25—2,5 *мм*, уголь 11 — уголь-сырец из грабового дерева.

верхности для различных углей, при переходе от одного газа к другому, в первом приближении одинаково.

Таким образом в результате теоретического анализа мы пришли к заключению о том, что изменение величины адсорбирующей поверхности является в первом приближении причиной различного относительного изменения величин адсорбции для разных углей при переходе от углекислого газа к сернистому. Из исследованных углей наибольшую величину адсорбции SO_2 по сравнению с CO_2 дают угли 1 и 10, характеризующиеся крупной ультрапористостью и относительно малым содержанием мелких ультрапор с радиусами r ($r_{SO_2} > r > r_{CO_2}$). Такие угли особенно пригодны для капиллярной конденсации паров, имеющих не слишком малые концентрации. Напротив плотные угли 6 и 7 имеют много мелких ультрапор, ибо для них велико относительное уменьшение адсорбци SO_2 (почти в 3 раза по сравнению с углями 1 и 10). Эти угли будут обладать большой статической активностью в отношении паров, имеющих малые концентрации.

Динамическая активность угля определяется двумя моментами — статической активностью угля и скоростью сорбции. При капиллярной конденсации паров статическая активность угля зависит от характера его пористости и со стороны угля определяется объемной характеристикой пор и величиной смачивания. По Хербсту [528] она тем более, чем меньше кажущийся удельный вес, и для случая относительно больших концентраций пара практически прямо пропорциональна кажущемуся удельному весу угля (статическая активность отнесена к единице объема угля).

Скорость сорбции газов и паров, имеющих относительно большие концентрации тем более, чем доступнее внутренняя поверхность угля, т. е. чем большей пористостью обладает уголь. Кроме того она зависит от статической активности угля и природы газа. Экспериментальные исследования Хербста [528] удовлетворяли следующей эмпирической формуле для скорости адсорбции W.

$$W = b_1 \frac{a}{\sqrt{M} \cdot \delta^3}, \qquad 366$$

причем

$$a = b_2 \cdot \delta, \qquad 367$$

где a — статическая активность угля, δ — его кажущийся удельный вес, M — молекулярный вес газа, b_1 и b_2 — константы. По словам автора эти формулы имеют лишь грубое приближенное значение*. Чтобы дать некоторое реальное представление об этих соотношениях, на графике 93 приведены зависимости a и W от δ для некоторого условного газа, имеющего молекулярный вес в пределах 100—120. На кривых точками помечены значения a и W, отвечающие некоторым углям, приведенным в табл. 106.

Кривая скорости показывает резкое уменьшение ее величины по мере роста кажущегося удельного веса, связанного с пропорциональным возрастанием статической активности. Так, единица объема кокосового угля адсорбирует в 3,3 более газа, чем единица объема специального угля при различии скоростей адсорбции в 390 раз. Очевидно, что кокосовый уголь в одинаковых условиях имел бы ничтожную динамическую активность по

* И в частности для относительно больших концентраций газов или паров.

сравнению с специальным углем. Тот же график указывает, что невыгодно увеличивать кажущийся удельный вес угля более 0,7 во избежание слишком значительного уменьшения скорости поглощения. Так, один из лучших противогазовых углей — леверкузенский имеет кажущийся удельный вес $\delta = 0{,}52$.

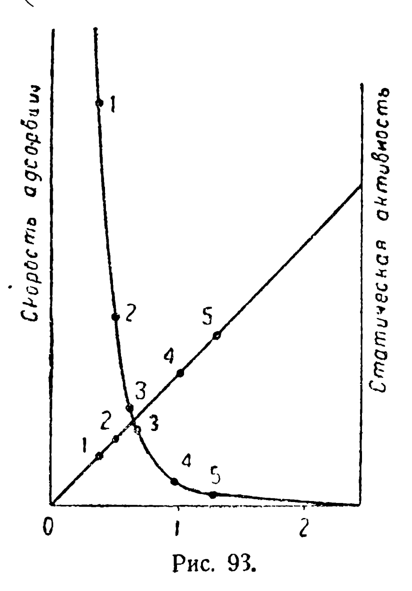


Рис. 93.

Все приведенные рассуждения в общем справедливы для случая сорбции пара, имеющего большую концентрацию. При переходе к малым концентрациям паров необходимо иметь мелкопористый уголь для того, чтобы получить достаточную величину статической активности, мирясь с уменьшением скорости сорбции. Особенно показательны в этом отношении американские сравнительные испытания противогазовых своих и немецких углей. Американский уголь представлял собой уголь из скорлупы кокосовых орехов, активированный паром. Немецкий уголь получался обугливанием дерева, пропитанного хлористым цинком (уголь идентичен с леверкузенским). Были проведены две серии исследований динамической активности этих углей. Опыты первой серии характеризовались малой концентрацией хлорпикрина, примерно отвечающей боевым условиям *. Вторая серия опытов представляла собой так называемые ускоренные испытания динамической активности, отвечающие скорости в два раза более стандартной и концентрации хлорпикрина в 7,5 раза большей. Результаты этих опытов, выраженные в минутах времени защитного действия, приведены в табл. 107.

Таблица 107

Испытания \ Угли	Защитное действие Θ мин.	
	Американск.	Немецк.
Ускоренное	30	42
Стандартное	350	230

Немецкий уголь имеет явное преимущество в случае больших концентраций пара; в области малых концентраций он значительно уступает мелкопористому американскому углю, имеющему в этих условиях значительно большую статическую активность. Таким образом, если в области больших концентраций пара решающую роль для динамической активности имеет скорость сорбции, то для малых концентраций главная роль повидимому принадлежит статической активности **.

* Нормальное испытание: $C_0 = 0{,}1\%$ (объемные проценты содержания пара в воздухе), $v = 0{,}5 \frac{л}{мин.\ см^2}$, относительная влажность воздуха 50%. Ускоренное испытание: $C_0 = 0{,}75\%$, $v = 1{,}0 \frac{л}{мин.\ см^2}$, воздух сухой.

** Очевидно соответствующей рассматриваемой малой концентрации пара.

Лоури и Хьюлет[351] исследовали адсорбционную способность некоторых углей в отношении азота, углекислого газа, паров воды и кроме того определили время защитного действия углей по хлорпикрину в условиях ускоренного американского испытания. Исследование капиллярной конденсации водяных паров в углях дало возможность авторам оценить средний диаметр ультрапор применяемых углей и приблизительную величину их удельной поверхности.

В табл. 108 приведены величины адсорбции азота и углекислого газа, отнесенные к единице объема слоя угля; удельная поверхность углей s также вычислена для количества угля, заключающегося в единице объема слоя.

Авторы применяли следующие угли: уголь 1 — из скорлупы кокосовых орехов, обугленных при 850° и активированных водяным паром в ретортах в течение 45 мин., уголь 2 — другой образец кокосового угля, уголь 3 — английский уголь, полученный из березы и активированный воздухом, уголь 4 — немецкий уголь, полученный обугливанием дерева, пропитанного хлористым цинком, с последующим промыванием соляной кислотой, водой и высушиванием.

Таблица 108

№ угля	Уголь	Средний диаметр ультрапор в *см*	$s \frac{м}{см^3}$	N_2	CO_2	CCl_3NO_2
				$a \frac{мМ}{см^3}$	a мМ	Θ мин
1	Кокосовый	$2{,}8 \cdot 10^{-7}$	130	0,222	1,184	17,3
2	„	$3{,}7 \cdot 10^{-7}$	200	0,218	1,118	53,5
3	Березовый	$8{,}3 \cdot 10^{-7}$	40	0,058	0,278	8,8
4	Древесный	$9{,}5 \cdot 10^{-7}$	40	0,045	0,328	60,2

Согласно опытным данным первые два угля обладают большей адсорбционной способностью в отношении азота и углекислого газа, чем два остальных угля, и это несомненно находится в связи с относительно большей адсорбирующей поверхностью этих углей. Динамическая активность углей в общем связана с характером пористости угля; опыты, приведенные в таблице, указывают, что прямой зависимости между временем защитного действия и средним диаметром ультрапор не существует, так как средний диаметр не характеризует объем или количество пор, участвующих в капиллярной конденсации. Вероятно малая статическая активность березового угля, активированного воздухом, выделяет его среди других углей. Эти опыты также указывают на отсутствие связи между статической активностью угля в отношении газов и его динамической активностью.

Перейдем к обзору экспериментального материала по адсорбции различными углями растворенных веществ. В табл. 109 приведены опыты Хöнига[384] для ряда углей, описанных на стр. 266. Предварительно угли были очищены обработкой соляной кислотой, промыванием водой и высушены. По изотермам адсорбции из водных растворов были найдены величины адсорбции ($a \frac{мМ}{г}$), отвечающие равновесной концентрации растворенных веществ $C = 10$ *мМ/л*, которые и приведены в таблице*.

* Принимая во внимание исправления, опубликованные в „Koll. Beich.", 23, стр. 473.

Таблица 109

№ угля	Уголь	Уксусная кислота	Хинин	Метиленовая голубая	Фенол	Иод
1	Сосновый неактивированный	0,27	0,0	0,25	0,0	0,3
2	Норит	0,35	0,49	0,50	1,07	6,2
3	Карборафин	0,54	0,56	1,26	1,75	4,3
4	Кровяной	0,44	0,63	1,59	1,85	5,6
5	Супра-норит	0,47	0,69	2,00	2,5	6,9

За исключением неактивированного соснового угля, ряд веществ, расположенных по возрастающим величинам адсорбции, сохраняется для всех углей (уксусная кислота < хинин < метиленовая голубая < фенол < иод), причем относительное изменение величин адсорбции при переходе от одного вещества к другому различно для исследованных углей (ср. например адсорбцию фенола и иода, хинина и метиленовой голубой для углей 3 и 4). В противоположность этому, ряды углей, расположенные по возрастающей адсорбции перечисленных веществ, не остаются постоянными. Мы замечаем отклонения для уксусной кислоты (уголь 2) и иода (угли 3 и 4). Непостоянство адсорбционных рядов углей подтверждается опытами других авторов. Представляет интерес исследования Сюруна*, сравнившего адсорбцию ряда органических кислот на угле, активированном паром (уголь 1), и угле, полученном действием хлористого цинка на древесину в процессе ее обугливания (уголь 2). Величины адсорбции кислот из 0,02 *N* растворов, выраженные в *мМ/г*, приведены в табл. 110. Первый уголь более адсорбирует уксусную и щавелевую кислоты, чем второй; для винной и лимонной кислот наблюдается обратное явление. Относительно более резкое уменьшение адсорбции кислот с большим молекулярным весом (и размером молекул) для угля, активированного паром, несомненно является следствием более значительного уменьшения величины адсорбирующей поверхности первого угля по мере увеличения размеров адсорбируемых молекул, так как первый уголь обладает более мелкой ультрапористостью, чем второй. Мы уже много раз повторяли, что явление ультрапористости играет большую роль в случае адсорбции растворенных веществ, чем для газообразных, так как размер частиц растворенных веществ колеблется в более широких пределах, чем газов (см. например стр. 153).

Таблица 110

Кислоты	Уголь № 1	Уголь № 2
Уксусная	1,16	0,8
Щавелевая	0,74	0,6
Винная	0,38	0,56
Лимонная	0,33	0,55

В заключение мы приведем сравнение адсорбционной способности различных технических углей по опытам Руффа и Маунтера[402]), исследовавших угли без всякой предварительной очистки в таком виде, в каком они

* Surun, „Compt. rend.", 182, 1544 (1926).

существуют в продаже. В качестве объектов исследования применялись фенол и раствор сахарной патоки (мелясcы). Авторы выражали в процентах адсорбцию фенола (стр. 239) и обесцвечивание патоки. Кроме адсорбционных измерений была определена путем сжигания зольность углей и их влажность при высушивании углей в сушильном шкафу при 105°. Результаты опытов приведены в табл. 111, где для сравнения помещены опыты с неактивированной, прокаленной при 850° и активированной CO_2 при 950° ацетиленовой сажей.

Таблица 111

№ угля	Уголь	Процент золы	Влажность в процентах	Активность в процентах	
				Фенол	Мелясса
1	Ацетиленовая сажа неактивир. . . .	1,02	—	4,5	71,5
2	„ „ активир.	1,02	—	19,6	76,5
3	Медицинский уголь Мерка	7,15	14,8	35,18	—
4	Карбон 1 (из бурого угля)	16,5	0,48	48,6	79,5
5	Карбон 4 „ „ „	1,61	3,1	24,6	85,5
6	Карборафин № 6830	1,63	49,42	23,0	96,5
7	Карборафин	1,5	50,96	19,9	90,0
8	Дарго (американский уголь)	29,9	9,40	14,8	79,5
9	Обесцвечивающий порошок	18,35	5,60	16,6	48,5
10	Обесцвечивающий уголь Е. Т. . . .	24,4	20,0	19,6	18,0
11	Эпонит (Ратибор)	2,7	14,38	30,8	99,0
12	Норит (Амстердам)	1,28	5,75	19,0	80,0
13	Супра-норит	1,00	2,16	54,0	100,0
14	Сэчер (америк. уголь)	2,97	15,6	26,2	86,0

Из таблицы следует, что прямой пропорциональности между величиной адсорбции фенола и обесцвечивающим действием угля не существует. Поэтому исследование адсорбции вещества с нормальным молекулярным весом не может применяться для характеристики обесцвечивающего действия угля (т. е. адсорбции высокомолекулярных и коллоидных веществ). На эффект обесцвечивающего действия влияют кроме того целый ряд факторов, например pH раствора, присутствие посторонних веществ и т. д. В связи с этим обычно производят испытание обесцвечивающих углей с теми растворами, которые будут обесцвечиваться углями на производстве.

122. Применение активных углей. 1. Конденсационные угли в настоящее время пожалуй являются одними из наиболее важных углей. Они применяются для извлечения паров ценных органических растворителей — спирта, эфира, бензина, бензола и т. п. из воздуха. По сравнению с другим распространенным методом — поглощения (абсорбции) паров жидкостями, конденсационные угли имеют то преимущество, что они могут применяться при столь малых концентрациях паров в воздухе, когда абсорбционный метод не применим. Регенерация (обратное выделение) сорбированных паров может быть произведена различными способами: путем нагревания слоя угля, при котором выделяющиеся пары растворителей отводятся в холодильники, где они конденсируются, или пропусканием перегретого пара через слой

угля, причем в этом случае в холодильнике конденсируется смесь воды и растворителя, не смешивающегося с водой, так что конденсат разделяется на два слоя (бензол, бензин и т. д.). Первый способ применяется для регенерации растворителей, обладающих способностью растворяться в воде, например спирта. После регенерации уголь вновь готов к применению.

2. Противогазовые угли применяются для сорбции вредных для дыхания газов и паров на всевозможных химических производствах и в военном деле. Отработавшие угли, извлеченные из противогазовых коробок, могут быть регенерированы путем повторной непродолжительной активации.

3. Катализирующие или контактные угли применяются в качестве катализаторов для некоторых химических реакций; получения фосгена из хлора и окиси углерода, хлористого сульфурила из сернистого газа и хлора и в реакции окисления сероводорода кислородом воздуха до элементарной серы.

4. Обесцвечивающие угли имеют в технике все более возрастающее значение. Почти в течение 100 лет в сахарной промышленности применялся для обесцвечивания сиропов костяной уголь. Костяной уголь относительно мало активен и дорог, поэтому по использовании должен быть регенерирован. Последняя операция является весьма обременительной для сахарного производства. Поэтому костяной уголь почти вытеснен активными углями, обладающими несравненно большей активностью на единицу стоимости. В связи с этим часто не имеет смысла регенерировать обесцвечивающие угли, проще выбрасывать их после употребления. Если прибегают к регенерации, то для этой цели уголь обрабатывается кислотой, промывается водой и прокаливается в специальных печах.

Обесцвечивающие угли нашли применение в виноделии. Вино (Schillerwein), идущее для приготовления шампанского вина, содержит два окрашивающих его вещества — желтое и красное. Последнее должно быть извлечено. Обычные активные угли одинаково хорошо адсорбируют оба вещества, так что практически обесцвеченное вино вновь подкрашивается в желтоватый цвет карамелью (сахаром, нагретым до побурения). В продаже имеются некоторые угли, которые обладают способностью избирательно адсорбировать только красную краску.

Обесцвечивающие угли также применяются для осветления растительных масел.

5. Медицинские угли представляют собой хорошо очищенные обесцвечивающие угли, полученные из материалов, не содержащих примесей, вредных для организма человека. Они применяются для приемов внутрь при некоторых желудочных заболеваниях и отравлениях для быстрой сорбции яда. В последнем случае они должны быть быстро выведены из организма, ибо в противном случае уголь будет медленно отдавать яд в результате десорбции.

Методы практического применения углей и аппаратура описаны в книге Кауша[401], а испытание их качества — в книге Кжиля[529].

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 6

I. Получение угля-сырца

334. **Bunbury,** *Сухая перегонка дерева.* 335. **Banks and Lessing,** *Влияние катализаторов на обугливание дерева,* J. Ch. Soc., **125,** 2344, (1924). 336. **Козлов,** *Современное состояние теории углежжения.* Ленинград 1929. 337. **Ногин,** *Сухая перегонка дерева.*

II. Получение активных углей, исследование процесса активирования и свойств активных углей

338. **Debye und Scherer,** *Исследование структуры аморфного угля,* „Phys. Zt.", **18,** 291 (1917). 339. **Merck,** *Уголь для медицинских целей,* „Pharm. Zentralhalle", **58,** 193, (1917). 340. **Zerban and Freeland,** *Получение активного угля из „Kelp"*, „Ind. Eng. Ch.", **10,** 812 (1918). 341. **Lamb, Wilson and Chaney,** *Поглотители для противогазов,* „Ind. Eng Ch.", **11,** 420 (1919). 342. **Marsch,** *Применение пирометров при актировании угля,* „Bull. Amer. Inst. Mining. Engineers", стр. 1611 **(1919).** 343. **Chaney,** *Активирование угля,* „Trans. Elec. Chem. Soc.", **36,** 91 (1919). 344. **Cude and Hulett,** *Некоторые свойства активного угля,* „J. Am. Ch. Soc.", **42,** 391 (1920). 345 **Patterson,** *Свойства противогазового непропитанного угля,* „Chemical Warfare Monograph", 46 (2 parts), 47 (2 parts). 346. **Harkins and Ewing,** *Удельный вес противогазового угля,* „Proc. Nat. Acad. Soc.", **6,** 49 (1920). 347 **Netzke,** *Активирование углей* (Carbon Blocks) воздухом, Report 3, Problem W—2 M. I. T. Laboratory. 348. **Scheldon,** *Активирование древесного угля,* „Proc. National. Acad. Waschington **6,** 178 (1920). 349. **Army (U. S.),** *Противогазовый уголь* U. S. A. Specification. 97—52—10. 350. **Ardagh,** *Активированный уголь,* „J. Soc. Chem. Ind.", стр. 230 **(1921).** 351. **Lowry and Hulett,** „J. Am. Ch. Soc.", **42,** 420 (1920). 352. **Harkins and Ewing,** *Исследование удельного веса углей,* „J. Am. Ch. Soc.", **43,** 1787 (1921). 353 **Herbst,** *Адсорбция углями,* „Biochem. Zt.", **115,** 204 (1921). 354. **Hawley,** *Получение искусственных плотных углей,* „Ind. Engin. Ch.", **13,** 301 (1921). 355. **Thorandt und Martens,** *Торфяной уголь* (*Retortentorf) как замена обесцвечивающего угля,* „Chem. Zt", **45,** 640 (1921). 356. **Ruff, Megdon, Hohlfeld und Feige,** *О природе активности угля,* „Koll. Zt.", **32,** 225 (1922). 357. **Fischer, Schrader und Zerbe,** *О пригодности различных углей и растительных продуктов для получения активных углей,* „Brennstoffchemie", **3,** 241 (1922). 358. **Chaney, Roy and John,** *Свойства активного угля и его пригодность для технических целей,* „Trans. Amer. Inst. Chem. Eng.", **15,** 309, 1244 (1923). 359. **Firth,** *Определение удельного веса древесных углей,* „Trans. Farad. Soc.", **19,** 444 (1923). 360. **Fischer und Zerbe,** *О применимости обугленного лигнина как активного угля,* „Brennstoffchemie", **4,** 353 (1923). 361. **Dande,** *Получение обесцвечивающих углей,* „Dtsch. Zuckerind.", **48,** 329 (1923). 362. **Ray,** *Получение активных углей (обзор),* „Chem. Met. Engin.", **28,** 977 (1923). 363. **Firth,** *Сорбционная активность углей,* „J. Ch. Soc.", **42,** 242 (1923). 364. **Sandess,** *Вычисления для обесцвечивающих углей,* „Ind. Eng. Ch.", 15, 785 (1923). 365. **Howard and Hulett,** *Исследование удельного веса угля.* „J. Phys. Ch.", **28,** 1082 (1924). 366. **Bragg,** *Атом углерода в кристаллической решотке,* „J. Franklin. Inst.", **198,** 615 (1924). 367. **Sutcliffe,** *Газовые и обесцвечивающие угли,* „Chemistry and Industry", **43,** 635 (1924). 368. **Ruff und Hohlfeld,** *Активность угля и содержание в нем посторонних атомов,* „Koll. Zt.", **34,** 135 (1924). 369. **Kryz,** *Методика определения пористости углей,* „Ostereich. Chem. Ztg.", **27,** 135 (1924). 370. **Warburg und Brefeld,** *Активирование железом углей, содержащих азот,* „Bioch. Zt.", **145,** 461 (1924). 371. **Mecklenburg,** *Об активных углях,* „Z. angew. Ch.", **37,** 873 (1924). 372. **Ekhard,** *О высокоактивных обесцвечивающих углях,* „Ztschr. f. Spiritusindustrie", **47,** 227 (1924) 373. **Daude,** *Новые методы получения обесцвечивающих углей* (*обзор патентов*), „Deutsch. Zuckerind.", **49,** 688 (1924) 374. **Rouleux,** *Активные угли,* „Chem. Metallurg. Engin.", **29,** 763 (1924). 375. **Urbain,** *Размеры пор угля и специфичность адсорбции,* „Compt. Rend." **180,** 63 (1925). 376. **Ramon und Krishnamurti,** *Структура решотки графита* „Z. anorg. Ch.", **148,** 313 (1925). 377. **Ruff,** *Активные угли и их адсорбционная способность.* „Z. angew. Ch.", **38,** 1164 (1925). 378. **Herbst,** *Влияние пропитки на адсорбционную способность активного угля,* „Koll. Beich.", 21 **(1925).** 379. **Kuhn,** *Обзор методов определения величины частиц,* „Koll. Zt.", **37,** 365 (1925). 380. **Mc. Kel and Horton,** *О новом классе активных углей,* **32,** 56 (1925). 381. **Illert,** *Костяной уголь,* „Chem. Zt.", **49,** 881 (1925). 382 **Ruff, Schmidt und Olbrich,** *Аморфный углерод или графит,* „Z. anorg. Ch.", **148,** 313 (1925). 383. **Ruff und Backe,** *Об условиях активирования углей,* „Koll. Zt.", **38,** 59 (1926). 384. **Hönig,** *Сравнительное исследование активных углей,* „Koll. Beich.", **22,** 360 (1926). 385. **Палкин,** *Получение активного угля из абрикосовых косточек.* Бюллетень Универс. Центр. Азии, **12,** 89 (1926). 386. **Chaumat,** *Активные угли по Urbainy,* „Nature", стр. 149 (1926). 387. **Milewski,** *Активирование угля карбонатом калия,* „Przemysl. Chemisny", **10,** 80 (1926). 388. **Swidereck,** *Активирование углей минеральными веще-*

ствами, „Roczniki Chemyi“, **6**, 606 (1926). 389. **Ruff,** *Теория адсорбции активными углями*, „Koll. Zt.“, **38,** 174 (1926). 390. **Sauer,** *Об активности обесцвечивающих углей для сахарной промышленности*, „Dtsch. Zuckerind.“, **51,** 261 (1926). 391. **Alm,** *Исследование аморфного угля рентгеновыми лучами*, M. J. T. Chemical. Eng. Thesis (M. S.) **(1927).** 392. **Knight, Garner and Mc. Kil,** *Внутренняя поверхность угля*, „J. Phys. Ch.“, **31,** 641 (1927). 393. **Кухаренко, Коганов и Красильщиков,** *Активные угли и их применение в сахарной промышленности*, Киев 1927 г. 394. **Дубинин,** *К вопросу об угле как адсорбенте*, „Ж. Русск. хим. общ.“, **50,** 859 (1928). 395. **Ruff, Mannter und Ebert,** *К вопросу: аморфный уголь или графит*, „Z. anorg. Ch.“, **167,** 185 (1927). 396. **Клерк,** *Исследование микроструктуры углей и т. п.*, Изв. Уральского политехн. и-та, **6,** 265 (1927). 397. **Urbain,** *Индустрия активных углей и окисление фосфора*, „Chimie et Industrie“, **17,** 536 (1927); „Chem. Trade Journ.“, **80,** 623 (1927). 398. **Yasàtko,** *Разложение сахарозы активными углями*, „Z. Zuckerind. cechoslovak. Rep.“, **52,** 129 (1927). 399. **Kryz,** *О микроскопической картине обесцвечивающего угля*, „Z. Zuckerind. cechoslovak. Rep.“, **52,** 98, (1927). 400. **Павлов,** *О набухании активного угля, графита и т. п.*, „Koll. Zt“, **42,** 112 (1927). 401. **Kausch,** *Активные угли, их получение и применение*, Монография. Hälle (1928). 402. **Ruff und Mannter,** *Активные угли*, „Koll. Beich.“, **26,** 312 (1928). 403. **Рабинович и Фортунатов,** *Приблизительное измерение абсолютного размера пор*, „Ж. хим. пром.“, **5,** 689 (1928); „Z. angew. Ch.“, **41,** 1222 (1928). 404. **Bräuer und Reitstätter,** *Методы получения активных углей*, „Z. angew. Ch.“, **41,** 536 (1928). 405. **Киреев,** *Активированный уголь и другие поглотители для противогазов*, „Ж. хим. пром.“, **5,** 489 (1928). 406. **Назаров,** *Защитное действие слоя угля и температура*, „Лабораторная практика“, **№ 6,** стр. 15 **(1929).** 407. **Козакевич и Измайлов,** *Активирование угля водяным паром*. „Koll. Zt.“, **48,** 241 (1929). 408. **Evans, Pearson and Reisemann,** *Активные угли, их получение и применение*, „Chem. Trade Journ.“, **86,** 567 (1929). 409. **Urbain,** *Индустрия фосфорной кислоты и ее связь с производством активных углей*, „Bull. Soc. Ind. Mulhouse“, **95,** 325 (1929). 410. **M. Jaqué et L. Jaqué,** *Активный катализирующий уголь для получения фосгена*, „Chimie et Industrie“, **22,** 19 (1929). 411. **Чуфаров,** *К теории активирования углей*, „Ж. Русск. хим. общ.“, **52,** 883 (1930). 412. **Barker,** *О механизме активирования древесного угля*, „Ind. Eng. Ch.“, **22,** 296 (1930). 413. **Milbauer,** *Исследование получения активных углей*, „Chemicky Obzor“, **5,** 185 (1930). 414. **Berl und Burkhardt,** *Получение активных углей*, „Z. angew. Ch.“. **43,** 330 (1930). 415. **Lowry,** *О природе активного угля*, „J. Phys. Ch.“, **34,** 63 (1930). 416. **Hughes,** *Активные угли, их полvчение и техническое применение*, „Chem. Engin. Mining. Rev“, **23,** 113 (1930). 417. **Дубинин,** *О специфичных адсорбционных свойствах активных углей* I, II, „Ж. Русск. хим. общ.“, (1930). 418. **Krczil,** *Определение размеров частиц порошкообразных адсорбентов*, „Koll. Zt.“, **55,** 25, 148 (1931).

III. Исследование сорбционных свойств активных углей

419. **Rosenthaler und Turk,** *Адсорбционные свойства различных углей*, „Arch. d. Pharm.“, **244,** 517, 535 (1906). 420. **Stanêk,** *Исследование карборафина*, „Ztschr. Zuckerind. Böhmen. **42,** 1 (1917). 421. **Bradley,** *Исследование адсорбционных свойств обесцвечивающих углей растительного происхождения*, „Journ. Soc. Chem. Ind.“, **38,** 396 (1919). 422. **Pickles,** *Адсорбционные свойства древесного угля*, „Chem. News“, **120,** 301 (1920). 423. **Bandorf,** *Обесцвечивающие угли*, „Chem. Trade Journ.“, **67,** 373 (1920). 424. **Kruyt et Duin,** *Сравнительное исследование адсорбционных свойств норита и кровяного угля*, „Rec. trav. chim. Pays—Bas.“, **39,** 679 (1920). 425. **Briggs,** *Адсорбция газов углем и силикагелем*, „Proc. Roy. Soc.“ (London) A, **100,** 88 (1921). 426. **Horne,** *Костяной уголь и другие обесцвечивающие угли*, „Ind. Eng. Chem.“. **12,** 1015 (1921). 427. **Rosenberg,** *Адсорбционные свойства промышленных образцов углей*, „Pharm. Zt.“, **66,** 723 (1921). 428. **Horst,** *Сравнительное исследование адсорбционных свойств различных углей*, „Biochem. Z.“, **113,** 99 (1921). 429. **Halljr,** *Обесцвечивающие свойства костяного угля*, „Ind. Eng. Chem.“, **14,** 18 (1922). 430. **Scholz,** *Поглощение воды обесцвечивающими углями*, „Chem. Zt.“, **46,** 652 (1922). 431. **Bijlsma, Jtalic und Roessingh,** *Сравнительное исследование адсорбционных свойств различных углей*, „Wien. Klin. Wchschr.“, **35,** 60 (1922). 432. **Berl und Schwëbel,** *О вытеснении адсорбированных веществ из угля*, „Z. angew. Ch.“, **36,** 541, 552 (1923). 433. **Jochimoglu,** *Адсорбционные свойства неко-*

торых углей, „Biochem. Zt.", **134,** 493 (1923). 434. **Block,** *Немецкий обесцвечивающий уголь „поликарбон"*, „Zentralblatt f. Zuckerind.", **32,** 1080 (1924) 435. **Philip u. Jarman,** *Адсорбция растворенных веществ древесным углем в зависимости от температуры обугливания*, „J. Phys. Ch.", **28,** 346 (1924). 436. **Yajnik,** *Сравнение адсорбционных свойств различных активных углей по адсорбции растворенных веществ*, „J. Phys. Ch.", **28,** 267 (1924). 437. **Horton u. Sengson,** *Сравнение адсорбции зольных элементов древесным и костяным углями*, „Ind. Engin. Ch.", **16,** 165 (1924) 438. **Lowry and Morgan,** *Исследование окисления некоторых углей*, „J. Am. Ch. Soc", **44,** 846 (1924). 439. **Anderson,** *Активные угли*, „Chemistry and Ind.", **44,** 1120 (1925). 440. **Dĕdeck und Langer,** *Адсорбция кальция из растворов сахара костяным углем*, „Z. Zuckerind. cechoslov. Rep.", **50,** 1 (1925). 441. **Ruff, Rimrott und Zenmer,** *Связывание углем* Cl *и* Br *и их отщепление при действии аммиака и водяного пара*, „Koll. Zt.", **37,** 270 (1925). 442. **Sauer,** *Сравнительное исследование адсорбционной способности костяного угля, норита и карборафина*, „Z. Zuckerind. cechoslov. Rep.", **49,** 288 (1925). 443. **Kercher,** *Исследование адсорбционных свойств технических обесцвечивающих углей*, „Z. Ver. Deutsch. Zuckerind.", стр. 245 **(1925).** 444. **Ogawa,** *Адсорбционные и электрические свойства различных препаратов угля*, „Biochem. Zt.", **161,** 275 (1925); **172,** 249 (1926). 445. **Schöne,** *Некоторые опыты с обесцвечивающими углями*, „Deutsch. Zuckerind.", **51,** 553 (1926). 446. **Hönig,** *Влияние измельчения угля на его обесцвечивающие свойства*, „Zentralblatt für Zuckerind.", **34,** 807 (1926). 447. **Blowski and Bön,** *Обесцвечивающие угли*, „Ind. and Eng. Chem.", **18,** 32 (1926). 448. **Herbst,** *О некоторых физических свойствах активных углей и теплотах смачивания*, „Koll. Zt.", **38,** 314 (1926). 449. **Paine and Badollet,** *Адсорбция костяным углем*, „Sugar", **29,** 576 (1927). 450. **Knowles,** *Свойства костяного угля*, „Sugar", **29,** 480 (1927). 451. **Landt,** *Адсорбция сахарозы углями*. Vasatko, „Z. Ver. Deutsch. Zuckerind.", стр. 834 (1927). 452. **Sàzavsky,** *О роли минеральной составной части костяного угля при обесцвечивании сиропа*, „Zt. Zuckerind. čechoslov. Rep.", **52,** 13 (1927). 453. **Kreulen,** *О связи между физической природой активного угля и величиной адсорбции*, „Brennstoff Chemie", **8,** 306 (1927). 454. **Vytopil,** *Характеристика некоторых активных углей*, „Z. Zuckerind. čechoslov. Rep.", **52,** 63 (1927). 455. **Spengler und Landt,** *Сравнительное исследование адсорбционных свойств активных углей*, „Z. Ver. Deutsch. Zuckerind.", стр. 429 **(1927).** 456. **Magnus, Santer und Kratz,** *Древесный уголь как адсорбент для газов*, „Zt. anorg. Ch.", **174,** 142 (1928). 457. **Wayne,** *Адсорбционные свойства костяного угля*, „Ind. Eng. Ch.", **20,** 933 (1928). 458. **Skumbrius,** *Адсорбция веществ из водных растворов различными активными и неактивными углями*, „Koll. Zt.", **44,** 127 (1928). 459. **Landt,** *О пептизации и коагуляции беззольного активного угля*, „Z. Ver. Dtsch. Zuckerind.". **79,** 397 (1929). 460. **Bartell und Smith,** *Сорбционные свойства саж по парам воды и бензола*. „Ind. Eng. Chem.", **21,** 1102 (1929). 461. **Landt,** *О смачиваемости и теплоте смачивания норита*, „Z. Ver. Deutsch Zuckerind.", **79,** 44 (1929). 462. **Reich und Vavrinecz,** *Сравнительные адсорбционные опыты с норитом и карборафином*, „Z. Zuckerind. čechoslov. Rep.", **53,** 285 (1929). 463. **Waterman, Groot und Tussenbrock,** *Адсорбция различных веществ техническими активными углями*, „Koll. Zt.", **48,** 146 (1929). 464. **Allmand and Burrage,** *Исследование сорбции газов и паров различными углями*, „Proc. Roy. Soc. London A.", **130,** 610 (1931). 465. **Allmand and Burrage,** *Определение изотерм сорбции паров четыреххлористого углерода и воды углями*, „J. Phys. Chem.", **35,** 1692 (1931). 466. **Krczil,** *Величина адсорбции метиленовой голубой и зернение угля*, „Koll. Zt.", **55,** 30 (1931). 467. **Krczil,** *Влияние величины частиц угля на адсорбцию растворенных веществ*, „Koll. Zt.", **55,** 143 (1931). 468. **Skumburdis,** *Сравнительное исследование технических активных углей и других сорбентов*, „Koll. Zt.", **55,** 150 (1931). 529. **Krczil,** *Untersuchung und Bewertung technischer Adsorptionsstoffe*, Leipzig, 1931.

---

7 ГЛАВА

СИЛИКАГЕЛЬ, АКТИВНЫЕ ГЛИНЫ И ЗЕМЛИ

123. Коллоидно-химические свойства геля кремневой кислоты. За последние 10—12 лет весьма большое техническое применение получил пористый сорбент силикагель, представляющий собой обезвоженный гель кремневой кислоты. Для более детального анализа свойств силикагеля как сорбента нам необходимо познакомиться с условиями образования геля кремневой кислоты и процессом его обезвоживания.

В результате коагуляции золя кремневой кислоты, которая может иметь место под влиянием различных причин — прибавления электролитов, увеличения концентрации золя, изменения температуры и т. п., получается коагулят в виде геля. Гель кремневой кислоты содержит весьма большое количество воды (до 330 молей H_2O на 1 моль SiO_2 в свежеприготовленном геле), и при достаточной концентрации золя вся масса раствора превращается в студень. Путем измельчения геля, отжимания или прессования удается удалить из геля до 60—90% содержащейся в нем воды.

Фелльс и Фёрс[474] исследовали влияние концентрации кислоты и температуры на время до коагуляции. Золь кремневой кислоты получался путем смешения раствора силиката натрия удельного веса 1,15 состава $Na_2O \cdot 2SiO_2$ с равными объемами соляной кислоты различных концентраций при энергичном перемешивании смеси*. Применяя концентрированную соляную кислоту (10,4 *N*), авторы наблюдали образование твердого прозрачного геля через 10—15 мин. после смешения; по мере уменьшения концентрации кислоты время до коагуляции возрастало, и при 6 *N* кислоте составляло от 2 до 3 часов. Дальнейшее разбавление кислоты вызывало более резкое увеличение времени до коагуляции, заключавшееся для 2 *N* кислоты между 2 и 3 неделями. Во всех описанных случаях кислота была в избытке, так что после смешения реакция раствора была кислая. Как только концентрация кислоты достигала 1,5 *N* и после смешения раствор становился нейтральным, происходило немедленное образование твердого, опалесцирующего геля. Дальнейшее уменьшение концентрации кислоты вновь приводило к увеличению времени до коагуляции, причем реакция раствора после смешения уже была щелочная. Для концентрации ниже 1 *N* время до коагуляции становилось неопределенным, т. е. весьма сильно колеблющимся для различных опытов.

Таким образом для практически нейтрального золя коагуляция наступает наиболее быстро; по мере повышения щелочности или кислотности раствора время до коагуляции возрастает. В особенности долго не коагулируют слабокислые золи. Значительное возрастание кислотности золя ведет к уменьшению времени до коагуляции.

Исследуя коагуляцию золей кремнекислоты в зависимости от температуры в интервале от 0° до 45°, авторы не обнаружили практического влияния температуры на время до коагуляции.

После момента коагуляции обычно в течение довольно длительного промежутка времени наблюдается постепенное изменение механических свойств

* Кислота прибавлялась к раствору силиката.

геля. Так, гели, образующиеся в результате коагуляции слабокислых и не слишком концентрированных золей, делаются с течением времени все более и более вязкими, труднотекучими. Через несколько дней они представляют собой уже студни, при выливании которых из сосуда они не сохраняют своей формы. В дальнейшем гели становятся настолько твердыми, что не выливаются при опрокидывании сосуда. По мере созревания геля наблюдается характерное акустическое явление, заключающееся в звучании геля при постукивании по стенкам стакана, в котором он находится. Для случая только что образовавшегося геля замечается лишь его дрожание; по мере созревания геля удары по стакану вызывают все более и более ясные и сильные звуки. Высота тона их обратно пропорциональна диаметру столба геля, не зависит от его высоты и прямо пропорциональна концентрации геля[469]. Причина этого явления заключается в образовании в геле нитей, сеток и т. п., которые прочно прикрепляются к стенкам сосуда и натянуты наподобие струн. Действительно, когда при дальнейшем созревании геля он отстает от стенок сосуда, звучание прекращается. Прекращение звучания геля часто принимается за практический признак созревания геля.

При хранении гелей в герметических сосудах через более или менее продолжительное время наблюдается появление на поверхности геля капель жидкости, которые постепенно увеличиваются в размере и числе и наконец сливаются в сплошную массу. В дальнейшем количество отделяющейся жидкости все возрастает, и параллельно с этим происходит сокращение объема геля, который сначала отстает от стенок сосуда, а затем сжимается все более и более. Отделившаяся от геля жидкость не является чистой водой, а представляет собой более разбавленный коллоидный раствор, чем исходный золь. Это явление впервые наблюдалось Грэмом и было названо сенерезисом. Оно является результатом уменьшения степени дисперсности коллоидных частиц, образующих скелет геля. Явление сенерезиса играет весьма большую роль при получении силикагеля.

Вода, заключающаяся в гидрогеле кремневой кислоты, может быть заменена на другие растворители без практического изменения объема геля. Так, Грэму удалось заменить воду в гидрогеле кремневой кислоты на спирт путем выдерживания геля в сменяемом время от времени абсолютном спирте. Спирт в алкоголе может быть заменен на бензол, последний — на хлороформ и т. д. без видимого изменения свойств геля. При испарении растворителя из геля наблюдается уменьшение объема геля, наибольшее для воды и значительно более малое для спирта и бензола. Это явление объясняется большим поверхностным натяжением воды, вызывающим более значительное сжатие скелета геля в процессе испарения, когда образуются вогнутые мениски в капиллярах геля (стр. 96 и рис. 26). Таким путем, заменяя воду гидрогеля на спирт и высушивая полученный алкоголь, возможно получить более пористый продукт, чем в результате высушивания гидрогеля (Зигмонди, Бахман и Стевенсон*).

Рассмотрим процесс обезвоживания геля кремневой кислоты. При медленном высушивании геля изменяется его объем и механические свойства. В табл. 112, заимствованной из книги Зигмонди**, приведена зависимость между объемом геля и содержанием в нем воды. По мере обезвоживания

---

* Zsigmondy, Bachmann und Stevenson, „Z. anorg. Ch.“ 75, 189 (1912).
** Zsigmondy, „Kolloidchemie“, стр. 215 (1922).

геля его объем вначале довольно быстро уменьшается, в дальнейшем изменение объема становится все меньшим и меньшим и наконец, начиная с содержания воды около 1 моля на моль SiO_2 (для исследованного образца геля), объем геля остается постоянным.

На рис. 94 изображено схематически изменение равновесной упругости пара при обезвоживании и оводнении геля кремневой кислоты (Ван-Беммелен) *. На оси ординат отложено давление водяного пара P; на оси абсцисс содержание воды в геле. Пунктирная прямая, параллельная оси абсцисс, отвечает упругости насыщенного водяного пара при температуре опыта.

Таблица 112

$\frac{\text{Молей } H_2O}{\text{моль } SiO_2}$	Объем
122	29
75,7	28
45,2	11
23,2	4
11,3	3
2,8	1
2,2	0,86
1,7	0,75
1,0	0,73
0,39	0,73
0,3	0,73

Свежеприготовленный сильно оводненный гель удерживает так много воды (до 330 молей H_2O на 1 моль SiO_2), что упругость пара над гелем не отличается от упругости насыщенного пара воды при той же температуре. Это наблюдается до тех пор, пока содержание воды в геле не упадет приблизительно до 6 молей H_2O на 1 моль SiO_2. При дальнейшем обезвоживании геля упругость его пара уменьшается согласно кривой A_β, причем гель, оставаясь прозрачным, уменьшается в объеме. Когда упругость пара достигает точки O (точка поворота), гель становится молочнобелым и непрозрачным. При продолжающемся обезвоживании геля упругость пара изменяется по кривой $A_{\alpha\beta}$, причем объем геля, начиная с поворотной точки O, сохраняется неизменным. В точке O_1 гель вновь становится прозрачным, и при дальнейшем обезвоживании, достигаемом путем нагревания, упругость пара изменяется по кривой A_α. Обратное оводнение геля идет по кривой Z_α, вполне совпадающей с A_α. В точке O_1 гель вновь становится молочнобелым, и упругость пара над гелем растет по вышележащей кривой Z_β. В точке O_2 гель делается прозрачным, и при продолжении оводнения упругость пара растет по обратимой кривой O_2O_3. Мы уже выяснили ранее (стр. 94) причину необратимости сорбции паров гелем в области O_1O_2O, а также оптический эффект помутнения геля (стр. 96).

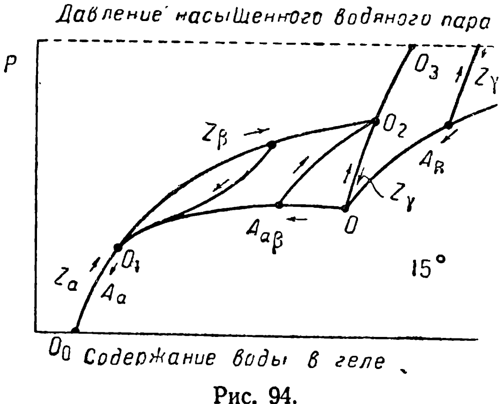


Рис. 94.

Теперь для нас важно выяснить причину изменения геля в объеме в процессе обезвоживания. Мы уже заметили, что обезвоживание сильно овод-

* Van Bemmelen, „Zeitschr. anorg. Chem.“, **13**, 235 (1897); **59**, 225 (1908); **62**, 1 (1909).

нен юго геля происходит при давлении насыщенного водяного пара, соответствующего температуре опыта. Вероятно при этом часть воды находится на поверхности геля и покрывает его ровным слоем, но когда обезвоживание дойдет до 6 молей H_2O на 1 моль SiO_2, вода уже не обволакивает все тело геля, обнажаются его поры, и поверхность жидкости в них принимает форму вогнутых наружу менисков. С этого момента стенки пор будут испытывать силы, обусловливающие деформацию скелета геля, возрастающие по мере увеличения кривизны менисков жидкости (стр. 96, и рис. 26). В точке поворота *O* гель сжат до той наименьшей величины до которой он вообще может сжиматься*. Поэтому дальнейшее обезвоживание уже не сопровождается изменением объема геля. Детальный анализ кривых обводнения и обезвоживания гелей приведен в монографии Раковского[202]).

Параллельно с уменьшением объема изменяются механические свойства геля: гель с содержанием воды в 30—40 молей H_2O на 1 моль SiO_2 легко режется, при 20 молях H_2O он делается достаточно твердым, и при 10 молях становится хрупким. Гель с 6 молями воды на 1 моль SiO_2 может быть измельчен в сухой порошок.

Бахман** подробно изучал структуру гелей, в частности геля кремневой кислоты, при помощи ультрамикроскопа. Свежеприготовленные золи сначала показывают в щелевом ультрамикроскопе слабый, голубоватый, диффузно-светящийся конус, в котором не видно отдельных ультрамикронов. Свет, попадающий в глаз наблюдателя, является вполне поляризованным, что указывает на весьма малые размеры амикронов золя. Через некоторое время в растворе замечается движение, выражающееся в мерцании всей жидкости. Чрезвычайно большое количество весьма малых ультрамикронов, не различимых друг от друга, обусловливают это явление. При дальнейшем увеличении времени наблюдения степень дисперсности ультрамикронов уменьшается, и в поле зрения появляются сперва отдельные слабо светящиеся и оживленно двигающиеся частицы, число которых со временем все возрастает; параллельно также увеличивается их яркость. Наконец частицы соединяются в сравнительно большие агрегаты, совершающие все менее и менее оживленные поступательные движения, постепенно по мере роста частиц, переходящие в колебательные движения. Через некоторое время прекращаются и эти движения, что совпадает с моментом превращения золя в гель. Несмотря на рост частиц и переход золя в гель, степень поляризации света, попадающего в глаз наблюдателю, остается прежней, из чего необходимо заключить о весьма тонкой структуре геля, состоящего из отдельных высокодисперсных ультрамикронов, связанных между собой в общую массу.

Таким образом отдельные ультрамикроны золя, соединяясь в большие комплексы при переходе золя в гель, не теряют своей индивидуальности. Иногда наблюдаемая сотообразная структура гелей (без обработки геля какими-либо реактивами) должна быть рассматриваема как результат случайного соединения ультрамикронов в нити, сети и т. д.

Ультрамикроны, образующие гели, часто обладают кристаллической структурой и, соединяясь в более сложные комплексы, ориентируются наподобие атомов или молекул в кристаллах. Действительно рентгенографические исследования многих гелей подтвердили кристаллическую структуру образующих

---

* Радиус кривизны менисков жидкости совпадает с радиусами капилляров.
** Bachmann, „Zeitschr. anorg. Chem.“, **73**, 125 (1912).

их ультрамикронов. По Шерреру гель кремневой кислоты представляет собой аморфное тело, в котором заключено весьма большое количество кристаллических ультрамикронов. К обсуждению рентгенографических исследований гелей мы еще вернемся.

В заключение автор настойчиво рекомендует читателям более детально познакомиться со свойствами золей и гелей кремневой кислоты и явлением коагуляции по специальным курсам коллоидной химии *.

124. Методы получения силикагеля. В этом параграфе мы ограничимся общим обзором реакций, применяющихся для получения геля кремневой кислоты; более детальное исследование условий реакций в связи с активностью конечных продуктов (силикагелей) излагается в следующем параграфе.

В качестве исходного вещества для приготовления силикагеля обычно применяется силикат натрия (растворимое стекло), получаемый в технике путем сплавления кварцевого песка (SiO_2) с щелочью или содой. Растворимое стекло не представляет собой продукта определенного состава и обычно содержит некоторый избыток щелочи. Его состав приближается к $Na_2O \cdot 2SiO_2$ **. Концентрация растворимого стекла характеризуется на практике весьма условным образом — удельным весом раствора. Сравнимые результаты при таком способе выражения концентрации могут, очевидно, получаться только при применении продукта определенного состава.

Методы получения силикагеля из растворимого стекла разбиваются на 3 группы:

1) получение геля путем взаимодействия силиката натрия и кислот или кислых солей,

2) путем гидролиза солей кремневой кислоты,

3) путем электролиза раствора силиката натрия.

В первой группе методов в качестве исходных веществ применяется растворимое стекло с удельным весом от 1,10 до 1,35 и растворы соляной, серной, уксусной кислот различных концентраций. Иногда для разложения силиката натрия пользуются угольной кислотой, образующейся при пропускании углекислого газа в раствор силиката. Наиболее часто применяется соляная кислота. Получение силикагеля путем взаимодействия силиката натрия и соляной кислоты, согласно литературным данным, было впервые детально разработано Дэвисом, Пэтриком и Гэвак. Эта работа была сдана в Американское военное ведомство и в целом не опубликована. При получении геля кремневой кислоты медленно приливают растворимое стекло при сильном перемешивании к 5—10%-ной соляной кислоте, при температуре в 10—20°. Количество силиката берется из того расчета, чтобы после смешения раствор имел кислую либо слабо щелочную реакцию. Как мы уже убедились ранее, большой избыток кислоты ускоряет коагуляцию; при строго нейтральном растворе наблюдается быстрое образование хлопьевидного осадка геля. При переходе к щелочной реакции смеси обычно не удается избежать некоторой коагуляции золя в момент полной нейтрализации раствора. Непрокоагулировавший золь медленно коагулирует в дальнейшем в прозрачный гель.

Весьма важно избежать быстрой коагуляции. Обычно добиваются коагуляции золя из кислого раствора через несколько часов после смешения

---

* См. напр. Zsigmondy, „Kolloidchemie"; Freundlich-Bikermann, Kapillarchemie, ч. II. На русском языке: Наумов, Коллоидная химия, Ленинград, 1930. Песков, Коллоиды, Ив.-Вознесенск, 1925 г.

** Хольмс и Андерсон применяли в своей работе растворимое стекло состава: $NaO_2 \cdot 3{,}5SiO_2$.

растворов (от 1 до 18 час.) и от 10 до 30 мин. в случае слабо щелочного раствора. При применении серной кислоты время до коагуляции золя значительно уменьшается.

Для выделения кремнекислоты из силикатов вместо кислот могут применяться кислые соли — бисульфаты и бисульфиты. По Берле к теплому раствору бисульфата натрия ($NaHSO_4$) в 40° Bé прибавляют разбавленного раствора силиката до слабокислой реакции. Через некоторое время происходит образование геля, который обрабатывается далее обычным образом.

После коагуляции гель оставляют в сосуде до тех пор, пока он не сделается в достаточной степени твердым. Затем он разламывается на куски и поступает в промывку. Активность геля значительно повышается, если он выдерживался до наступления сенерезиса или подсушивался перед промыванием. Эти процессы фиксируют структуру геля и дают возможность получить продукт с более развитой поверхностью. Промывание ведется до практического удаления солей (продуктов реакции) из геля, после чего гель подвергается сушке при температуре 100—150°. Иногда подвергают высушенный продукт прокаливанию при температуре до 500° в токе воздуха (так называемое „активирование геля").

На высушивание геля расходуется значительное количество тепла. Для ускорения сушки подвергают гель прессованию под давлением в 350 атмосфер, в результате чего из геля удаляется до 90—95% содержавшейся в нем воды*, и остается твердый непрозрачный продукт, подвергаемый сушке.

Во второй группе методов гель получается при взаимодействии растворов силиката натрия и соли слабого основания (Fe, Al, Cr, Ni, Cu и т. п.). В результате взаимодействия NaOH — продукта гидролиза Na_2SiO_3, с прибавленной солью, образуется нерастворимый гидрат окиси металла. При этом, по причине потребления щелочи, гидролитическое равновесие для силиката смещается, и происходит одновременное образование кремневой кислоты. В осадке гидрат металла и кремневая кислота находятся в состоянии весьма тесного (возможно молекулярного) смещения. В схеме реакция может быть представлена следующим образом:

$$Na_2SiO_3 + H_2O \rightleftarrows H_2SiO_3 + 2\,NaOH$$
$$3\,NaOH + FeCl_3 = Fe(OH)_3 + 3\,NaCl$$

$$3\,Na_2SiO_3 + 2\,FeCl_3 + 6\,H_2O = 3\,H_2SiO_3 + 2\,Fe(OH)_3 + 6\,NaCl$$

По Хольмсу и Андерсону[475] получение геля ведется следующим образом: к разбавленному раствору силиката натрия прибавляют при сильном перемешивании $2N$ раствор $FeCl_3$ до полного осаждения. Через 2—3 суток раствор фильтруется через полотно; осадок раскладывается тонким слоем на лотки с полотняным дном и сушится в теплом вентилируемом помещении. Когда содержание воды в осадке достигает 60%, куски геля оставляют на 2 недели для сенерезиса. Процесс сенерезиса фиксирует структуру геля. Для удаления гидрата железа гель кипятится в 6—9 N растворе серной кислоты и после промывания высушивается 8 часов при 150°. Для окончательного удаления влаги через нагретый до 140—200° гель пропускают

* Если гель вначале содержал 5% SiO_2 и 95% H_2O, то после прессования с удалением 90% воды его состав выразился: 35% SiO_2 и 65% H_2O.

ток воздуха. В результате удаления гидрата железа получается более пористый гель. Пористость геля возможно также регулировать путем большего или меньшего подсушивания геля перед сенерезисом. Если сильно оводненный гель высушивать до содержания воды в 35% и после этого подвергать его сенерезису, то фиксируется структура геля, значительно уменьшившегося в объеме и получается продукт с относительно мелкими порами. Напротив, подвергая сенерезису гель с 60%-ной влажностью получают более объемистый продукт с крупными порами.

Гели, полученные по методу Хольмса и Андерсона, в общем крупнопористые, и их активность значительно превышает активность гелей, приготовленных по методам первой группы. Если не вымывать кислотой гидрата окиси железа, то получается смешанный сорбент, практически состоящий из окиси железа и окиси кремния и имеющий удовлетворительную сорбционную способность. Такой сорбент носит название „ферроксидгель“.

Другие соли металлов (Ni, Cu), образующих нерастворимые гидраты, также могут применяться для получения геля кремневой кислоты по описанному методу. Особенно хорошие результаты получены в случае никелевых и медных солей (Хольмс и Эльдер[506]).

К этой же группе методов следует повидимому отнести способы получения геля путем взаимодействия раствора силиката натрия и некоторых органических веществ (например фенола, крезола, формальдегида и т. п.). Вероятно эти вещества, реагируя с щелочью — продуктом гидролиза силиката, — вызывают выделение кремнекислоты. Так например при взаимодействии фенола и едкого натра образуется фенолят натрия и т. д.

В третьей группе методов гель получается путем электролиза растворов силиката натрия при отделении анода диафрагмой, препятствующей проникновению в анодное отделение щелочи, образующейся на катоде. Для электролиза применяются 5—10%-ные растворы силиката натрия, и электролиз вначале ведется при малом напряжении на электродах, которое к концу процесса повышается до 60 вольт. Электрод для анода изготовляется из сплава свинца и сурьмы; в качестве катода служит латунная сетка. Полученный гель относительно мало активен. Для увеличения удельной поверхности гель подвергается во влажном состоянии длительному размалыванию в шаровых мельницах. Размолотый продукт промывается водой и сушится в токе воздуха при 220°. Обработка геля в шаровых мельницах применяется также для мало активных гелей, полученных другими способами например взаимодействием раствора силиката и CO_2, формальдегида и т. п.

* *

В качестве исходных продуктов для получения геля кремневой кислоты применяются также и другие соединения кремния ($SiCl_4$, SiF_4, SiH_4). Зомервиль и Вильямс приготовляли гель путем гидролиза четыреххлористого кремния. При прибавлении четыреххлористого кремния в воду при сильном перемешивании образуется золь кремневой кислоты. При 8—9 объемных процентах хлорида золь коагулирует через несколько часов (2—6); при большей концентрации золя (12 объемных процентов хлорида) быстро образуется твердый гель. Побочным продуктом реакции является хлороводород, легко удаляющийся при высушивании геля, так что по существу не имеется надобности в промывке геля. Гель высушивается в течение 12—24 часов при 100°, причем в конце высушивания температура повышается до 400°.

Полученный по этому методу силикагель весьма чист, не содержит трудно удаляемой щелочи и характеризуется значительной активностью.

Обзор патентной литературы по получению силикагеля приведен в монографии Кауша: „Силикагель, активные глины и земли“ [483].

125. Условия получения силикагеля и его сорбционные свойства. Мы переходим к более детальному анализу условий получения силикагеля в связи с активностью конечного продукта.

За немногими исключениями активность силикагелей даже в исследовательских работах определяется весьма примитивным образом. Навески силикагелей в открытых стаканчиках для взвешивания помещаются в эксикаторы, на дно которых налиты жидкости (обычно вода, бензол или бензин), сорбция паров которых исследуется. Через некоторое время (например 1 сутки) стаканчики взвешиваются и по привесу вычисляются величины сорбции в процентах от исходных весов силикагелей для равновесных давлений, равных упругостям насыщенных паров жидкостей при температуре опыта *. Согласно основным представлениям о капиллярной конденсации (стр. 132) при сорбции из атмосферы насыщенного пара происходит полное заполнение пор сорбентов сконденсировавшимся паром, и величина сорбции равна весу жидкости в объеме пор. Определяемая таким путем полная статическая активность сорбентов в лучшем случае характеризует суммарную пористость геля. Если силикагель содержит какие-либо примеси, растворяющиеся в ожиженном паре и тем самым понижающие его упругость, то происходит конденсация паров на поверхности кусочков силикагеля, не имеющая отношения к сорбционному процессу. С другой стороны, небольшие примеси к жидкости (в эксикаторе) также понижают ее упругость пара, в результате чего относительно крупные поры силикагеля могут остаться незаполненными жидкостью. Таким образом эти испытания носят большой элемент случайности и не могут применяться для характеристики сорбционной способности силикагелей. В свое время такие методы имели применение для характеристики активности углей, но скоро были оставлены, как явно неудовлетворительные.

Было бы целесообразнее определять статическую активность силикагеля для той концентрации паров растворителей, которая встречается на практике при применении силикагеля (например для бензина около 40 *мг/л*).

I. Рассмотрим условия получения геля кремневой кислоты действием кислот на раствор силиката натрия. Окатов [494] исследовал зависимость полной активности силикагеля по парам бензола ($t = 13—16°$) от концентрации золя, служившего для получения геля, и его температуры. Золи получались путем смешения при сильном перемешивании соляной кислоты и силиката натрия с расчетом на золь с определенным содержанием SiO_2 в литре (50—125 *г/л*) и концентрацией свободной кислоты в 6—8% **. Полученные золи выдерживались в термостатах до достижения гелем определенной твердости после коагуляции. Далее гели разламывались на куски и сушились в шкафах в течение 3 часов при 90—110° и 1—2 часа при 135°. Подсушенный таким путем гель помещался на сутки в азотную кислоту удельного веса 1,2 и потом промывался дестилированной водой (1—2 сутки) до отрицательной реакции на Cl'.

После высушивания при 150° гель представлял собой стеклообразные зерна. Результаты опытов приведены в табл. 113.

При повышении концентрации золя резко уменьшается время до коагуляции. Параллельно наблюдается возрастание активности (опыты при 10 и 25°), но до некоторого предела; для гелей, полученных коагуляцией наиболее концентрированных золей, активность падает. Выгодно приготовлять

* Величина сорбции из атмосферы насыщенного пара называется полной (статической) активностью сорбента.

** Раствор силиката приливался к кислоте.

Таблица 113

Температура °C	SiO_2 в золе г/л	Время до коагуляции	Активность по бензолу в %
10	50	14 суток	37,0
10	75	3 „	48,3
10	100	1 „	50,3
10	125	8—10 часов	41,5
15	50	10 суток	40,1
15	75	—	38,2
15	100	—	35,4
15	125	—	33,8
20	75	1 сутки	42,4
20	100	10—12 часов	36,2
20	125	5—7 часов	38,5
25	50	—	31,0
25	75	—	51,8
25	100	12 часов	42,6
30	50	—	35,3
30	100	—	35,0

золи с содержанием SiO_2 от 75 до 100 г/л и держать их до коагуляции не при слишком высокой температуре (∽ 10°). Этот вывод в общих чертах подтверждается опытами Феллься и Фёрса, изучивших влияние температуры золя, поддерживаемой до созревания образовавшегося геля, на активность обезвоженного геля. Авторы[474)] получали для каждой из исследованных температур гель путем смешивания равных объемов растворов силиката натрия удельного веса 1,15 и 6 *N* соляной кислоты. После промывания гель сушился 4 часа при 120—135° и прокаливался 2 часа при 300—320°. К концу прокаливания температура геля повышалась на короткое время (20—30 мин.) до 600°. Высушенный гель был разделен на две порции путем отсева при помощи сита с отверстиями в 2 *мм*. Обе порции исследовались отдельно. Для полученных гелей определялась полная активность по водяным парам.

Опытные данные приведены в табл. 114.

Таблица 114

Температура образования геля °C	Влажность геля в %		Полная активность в %	
	Мелкие зерна	Крупные зерна	Мелкие зерна	Крупные зерна
0	2,33	2,33	50,42	50,42
18	3,18	5,20	72,54	67,35
34—40	3,80	4,23	67,72	67,40
40—45	3,84	4,70	62,20	59,85

Наиболее благоприятной температурой для получения геля является температура около 20°; гели, полученные при этой температуре, обладают наибольшими полной активностью и скоростью сорбции.

Реакция раствора в момент коагуляции имеет весьма большое влияние на свойства геля и активность окончательного продукта. Хармандарян и Капеллевич [500] получали гели путем взаимодействия растворов силиката натрия и различных количеств соляной кислоты, варьируя реакцию золя от сильно щелочной до кислой, и определяли полную активность высушенных гелей по бензолу. В качестве исходных растворов авторы применяли растворимое стекло состава $Na_2O \cdot 3{,}5\,SiO_2$, с удельным весом 1,100—1,105 *г/см*³ и 2,9 *N* соляную кислоту. Кислота медленно прибавлялась к растворимому стеклу при перемешивании; в момент коагуляции золь обладал сильно щелочной реакцией. Прибавляя большие количества соляной кислоты, авторы получили гели со слабощелочной, нейтральной и кислой реакцией. Температура опытов — от 12 до 20°. Через 20—24 часа после осаждения гели промывались водой и высушивались в течение 18—20 часов в сушильном шкафу при повышении температуры от 30 до 95°. Гели содержали до сушки от 80 до 89% воды и после сушки — от 4 до 11%. Перед измерением активности гели высушивались до постоянного веса при 105—110°. Результаты опытов приведены в табл. 115.

Таблица 115

Реакция геля	Выход до промывания в % от теоретического	Полная активность геля по бензолу	
		Промывание до сушки	Промывание геля после сушки
Сильно щелочной	79,60	100,05	19,97
Щелочной	91,48	75,52	27,55
Слабо щелочной	93,66	63,80	53,83
Нейтральный	97,42	63,67	67,75
Кислый	95,04	34,91	39,05

Из таблицы следует, что максимальной активностью обладает гель, осажденный минимальным количеством кислоты, необходимым для его образования. Кислота, прибавленная даже в небольшом избытке против эквивалентного количества, необходимого для полной нейтрализации раствора, сильно понижает активность геля. Очевидно недостаток кислоты обусловливает наполнение пор геля непрореагировавшим силикатом, который при промывании геля до сушки легко вымывается, освобождая поры. Напротив, в процессе сушки без промывания силикат повидимому образует с веществом геля нерастворимые соединения, которые не вымываются водой и приводят к общему уменьшению пористости геля. Щелочная реакция золя благоприятствует образованию геля с большой суммарной пористостью. По мере повышения концентрации кислоты (для „кислых“ гелей) активность геля уменьшается. Это наблюдение подтверждается опытами Окатова [494].

В противоположность щелочному гелю, высушивание кислого геля перед промыванием ведет к повышению его активности. Впервые на это обстоя-

тельство обратили внимание Феллье и Фёрс [474]. Согласно их опытам при высушивании геля, полученного путем смешения равных объемов раствора силиката удельного веса 1,15 и 6 N соляной кислоты, поверхность геля покрывалась массой тончайших кристалликов иглообразной формы, которые в процессе сушки увеличивались в размерах. При ближайшем исследовании эти игловидные кристаллики оказались тоненькими капиллярными трубочками, состоявшими из хлористого натрия. После окончательного высушивания геля при 300° кристаллический хлористый натрий легко вымывался из геля. Кристаллизация соли в порах геля приводит к общему увеличению пористости геля и дает продукт с большей полной активностью и скоростью сорбции.

Хармандарян и Капеллевич [500] изучили влияние концентрации силиката и кислоты на активность геля, полученного коагуляцией из щелочного раствора („щелочной" гель). В этих опытах необходимое количество кислоты приливалось сразу к раствору силиката до щелочной реакции, затем гели промывались водой до отрицательной реакции на хлор-ион. После высушивания гелей обычным путем определялась полная статическая активность по бензолу. Результаты опытов, изображенные графически на рис. 95, приводят к следующим выводам:

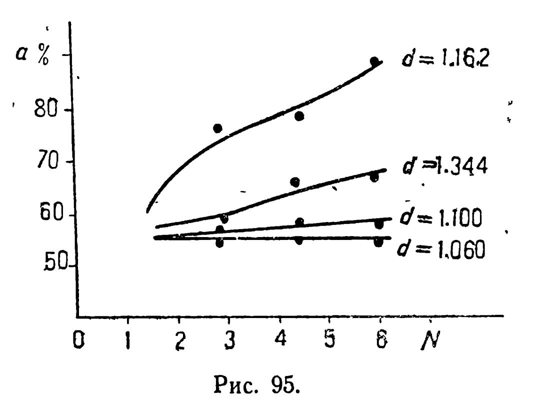


Рис. 95.

1. Увеличение концентрации раствора силиката при неизменной концентрации кислоты приводит к повышению активности геля.

2. Для высоких концентраций силиката ($d = 1{,}16—1{,}34$) повышение концентрации кислоты также приводит к возрастанию активности, изменение концентрации кислоты при меньших концентрациях силиката ($d = 1{,}06—1{,}1$) незначительно влияет на активность геля.

Мы несколько остановимся на исследовании условий промывания геля. Хармандарян и Капеллевич [500] промывали гели, полученные в различных условиях, холодной водой, горячей водой и разбавленным (0,2%) раствором аммиака при комнатной температуре и определяли после высушивания полную активность гелей по бензолу. Результаты опытов приведены в табл. 116 (см. стр. 318).

Из таблицы следует, что промывание горячей водой приводит к повышению активности гелей; кроме того процесс промывания значительно ускоряется. Это действие горячей воды вероятно заключается в расширении пор за счет некоторого растворения кремнекислоты в горячей воде. Измельчение геля в процессе промывания способствует повышению активности. Промывание гелей, полученных в щелочной среде раствором аммиака не вызывает изменения их сорбционной способности, напротив, активность кислых гелей резко возрастает в результате такой обработки. В последнем случае в промывных водах содержится кремневая кислота. Это указывает на частичное растворение стенок пор при обработке геля аммиаком, приводящее к общему увеличению пористости. Окатов [494] получил значительное увеличение активности гелей, обрабатывая их раствором аммиака и

Таблица 116

	Гели	Полная активность по бензолу в % после промывки		
		Холодной водой	Горячей водой	0,2% аммиаком
Промытые до сушки	Сильно щелочной	100,05	103,03	95,60
	Щелочной	75,52	80,59	77,19
	Слабо щелочной	63,14	69,81	65,21
	Нейтральный	63,67	67,88	66,76
	Кислый	34,91	44,58	67,0
Промытые после сушки	Сильно щелочной	—	26,52	14,50
	Щелочной	26,95	35,85	26,78
	Слабо щелочной	53,83	63,56	53,56
	Нейтральный	67,75	71,87	71,79

сернокислого натра, содержащего недостаточное количество аммиака для полной нейтрализации избытка кислоты в геле.

Необходимо отметить, что „щелочные" гели, несмотря на высокую активность, обладают не вполне удовлетворительной твердостью, тем меньшей, чем большую щелочность имел золь при коагуляции. Поэтому они более пригодны для обесцвечивающих целей. Напротив, гели, образовавшиеся при коагуляции кислых золей, имеют вполне удовлетворительную твердость и легко получаются в виде прочных зерен.

Условия сушки геля не безразличны для активности конечного продукта. По опытам Хармандаряна и Капеллевича[500)] „щелочной" гель, высушенный в эксикаторе над серной кислотой, имеет полную активность по бензолу в 76,18%; в случае высушивания геля в шкафу при 95° его активность равна 81,11% и соответственно для высушивания в вакууме при 105° —92,0%. Выгодность вакуумной сушки геля подчеркивается в патенте Пэтрика. Весьма часто применяют так называемое „активирование" геля, заключающееся в прокаливании геля при различных температурах (300—600°) в токе сухого воздуха. В последнее время опыты ряда авторов * показали практическую бесполезность этой операции. На рис. 96 приведена графически зависимость между температурой прокаливания различных гелей („активирования") в токе воздуха и полной активностью гелей в отношении паров бензола при 30°, согласно опытам Хольмса и Эльдера[506)]. Гель № 5 получен по способу Пэтрика взаимодействием растворов силиката натрия и соляной кислоты. Способы получения других гелей приведены на стр. 328. График показывает, что в интервале температур от 100 до 600° прокаливание гелей практически не приводит к изменению их активности; мы обсудим в дальнейшем (стр. 327) поведение гелей при более высоких температурах.

* Опыты определения полной статической активности.

II. Хольмс и Андерсон [475] разработали метод получения гелей путем взаимодействия растворов силиката натрия * и солей металлов, имеющих нерастворимые ** основания. Авторы применяли для опытов растворимые соли кальция, алюминия, железа, хлора, никеля и меди. Для получения геля смешивались разбавленные растворы силиката и соли, образовавшийся осадок отфильтровывался спустя 60 часов через полотно, промывался и высушивался при комнатной температуре. После дополнительного высушивания в токе воздуха в течение 12 часов при 135—140° он представлял собой смешанный сорбент, содержавший силикагель и окись металла в состоянии тесного смешения и мог применяться как сорбент. Для повышения пористости сорбента осадок после высушивания обычно обрабатывался кислотой (горячая 9 *N* соляная кислота) для удаления окисла металла, промывался водой и высушивался в токе воздуха. В табл. 117 приведено сравнение полных, статических активностей гелей по бензолу при 30°, полученных при помощи солей различных металлов. Схематическими формулами показаны типы гелей.

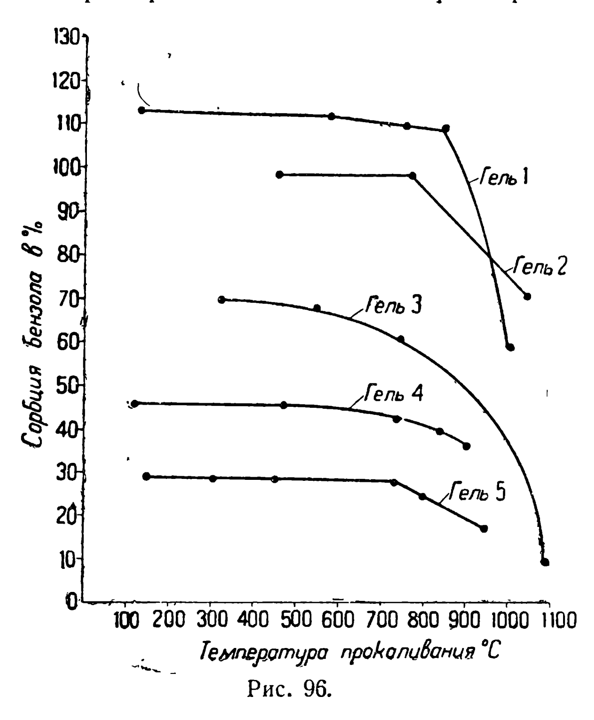


Рис. 96.

Таблица 117

Тип геля	Полная активность в %	
	Не промыт кислотой	Промыт кислотой
$(CaO)x\ (SiO_2)y$	8,6	21,2
$(Al_2O_3)x\ (SiO_2)y$	4,1	24,5
$(Cr_2O_3)x\ (SiO_2)y$	23,2	37,8
$(CuO)x\ (SiO_2)y$	26,1	37,9
$(Fe_2O_3)x\ (SiO_2)y$	43,2	50
$(NiO)x\ (SiO_2)y$	60,0	96,8

Из таблицы следует, что удаление окислов металлов из гелей значительно повышает их полную активность. Наиболее хорошие результаты

* В опытах авторов растворимое стекло имело состав $Na_2O \cdot 3,5\ SiO_2$.
** Или малорастворимые.

получаются при применении железных и никелевых солей; особенно активные гели получены при помощи никелевых солей.

В следующей работе Хольмс и его сотрудники * исследовали влияние сенерезиса гелей, подсушенных до различного содержания воды, на активность получаемых из них силикагелей. Опыты показали, что оптимальным содержанием воды следует считать от 50 до 70%. Так гель, полученный осаждением раствора силиката хлорным железом, подсушивался до содержания воды в 60% и помещался в герметический сосуд для сенерезиса. По завершении сенерезиса кусочки геля, покрытые каплями жидкости, переносились для вымывания железа в кипящий 6—9 *N* раствор серной кислоты. После промывания водой гель высушивался 8 часов при 150° и в заключение в токе воздуха при 140—200° (гель III).

Часть геля была отделена до промывания серной кислотой и высушена в описанных условиях (гель II). Сравнение полной активности полученных гелей и геля I (гель Пэтрика) в отношении различных паров приведено в табл. 118. Гель I получен по методу Пэтрика путем взаимодействия растворов силиката натрия и соляной кислоты. Этот гель имел вид стеклообразных зерен; кусочки геля III напоминали собой куски мела.

Таблица 118

Сорбируемый пар	Гель I	Гель II	Гель III
C_6H_6	32,2	62	126
$C_6H_5CH_3$	33,1	63	119
$C_6H_4(CH_3)_2$	33,4	62	120
CCl_4	57,7	120	222
CS_2	44,0	91,5	182
$CHCl_3$	55,7	107	202
C_2H_5Br	57,1	107	208
$(C_2H_5)_2O$	30,5	54,3	108
C_5H_{10}	25,9	53,4	96,7
Газолин	27,6	—	69

Опытные данные, приведенные в табл. 118, указывают на весьма большую активность геля III, превышающую активность пэтриковского геля I в среднем в 4 раза. Из сравнения активности геля (Fe-гель), не подвергавшегося сенерезису (табл. 117), с активностью гелей II и III по бензолу (табл. 118), мы убеждаемся в исключительной роли процесса сенерезиса для развития общей пористости геля. Так активность геля, полученного при помощи железной соли и промытого кислотой после высушивания, по табл. 117 равна 50%; тот же гель после сенерезиса имел полную активность в 126%, т. е. в 2,5 раза большую. Как было отмечено в предыдущем параграфе, процесс сенерезиса, связанный с значительным изменением гидратации коллоидных частиц, составляющих гель, фиксирует объем и структуру геля, не изменяющихся в результате дальнейшего высушивания. Эти моменты приводят к увеличению размеров пор, т. е. к возрастанию суммарной пористости геля, сказывающейся в резком повышении его полной активности. Зерна такого геля обладают весьма значительной прочностью.

* Holmes, Sullivan and Metcalv [479]).

В последнее время Хольмс и Эльдер [506] более детально изучили условия получения гелей описанного типа, применяя для разложения силиката железные и медные соли. Авторы исследовали влияние на активность геля: 1) реакции раствора — кислой при избытке $FeCl_3$ и щелочной в случае избытка силиката; 2) содержания воды в геле, подвергаемом сенерезису, и 3) температуры раствора кислоты, применявшейся для вымывания гидрата окиси металла. Были приготовлены 6 образцов гелей путем смешения объемов растворов, указанных в табл. 119.

Таблица 119

№ геля	2N $FeCl_3$	$\frac{1}{3}$ N $CuSO_4$	Растворимого стекла d = 1,37	H O	Реакция смеси на лакмус
1	15,49		3,25	75,0	Кислая
2	8,90		2,50	47,5	Нейтральная
3	8,52		4,00	80,0	Щелочная
4		2,88	4,20	6,12	Кислая
5		2,40	4,22	6,58	Нейтральная
6		2,40	4,32	6,48	Щелочная

Образовавшиеся осадки отфильтровывались спустя 60 час. и подвергались сушке; по достижении достаточной твердости гели разламывались на куски около 2 *см* в диаметре. Определение влажности гелей производилось каждый день, и ряд порций геля с влажностью от 40 до 60% были помещены на неделю в герметические сосуды для сенерезиса. Промывание гелей велось 9 *N* серной кислотой при различных температурах. После промывания водой гели высушивались обычным образом.

Для полученных образцов гелей исследовалась полная статическая активность по бензолу путем пропускания через слой геля при 30° тока воздуха, насыщенного парами бензола при той же температуре, до постоянства веса геля. Результаты опытов изображены графически на рис. 97 и 98. График 97 выражает зависимость между полной статической активностью гелей, полученных действием хлористого железа, их влаж-

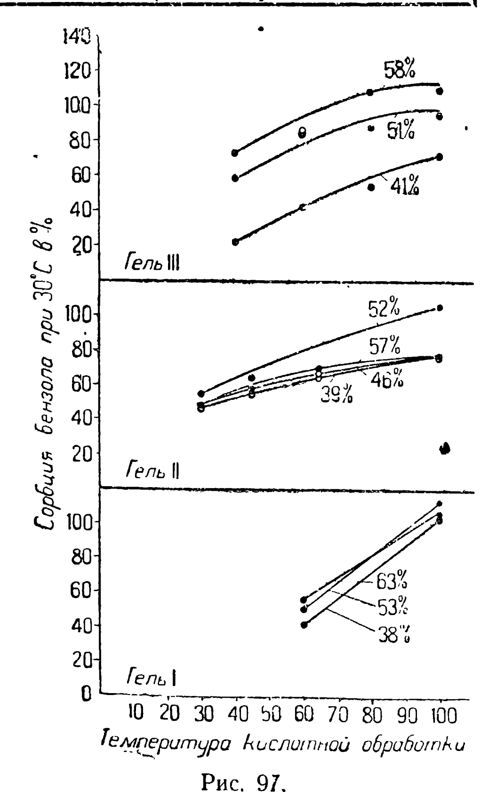


Рис. 97.

ностью перед процессом сенерезиса и температурой кислотной обработки. На оси ординат отложены полные активности гелей, на оси абсцисс — температуры растворов серной кислоты; каждая кривая графика отвечает определенной влажности геля. График 98 показывает зависимость между полной активностью гелей, полученных действием сернокислой меди, и их влажностью перед сенерезисом, применяя последующую кислотную обработку при оптимальной температуре 100°.

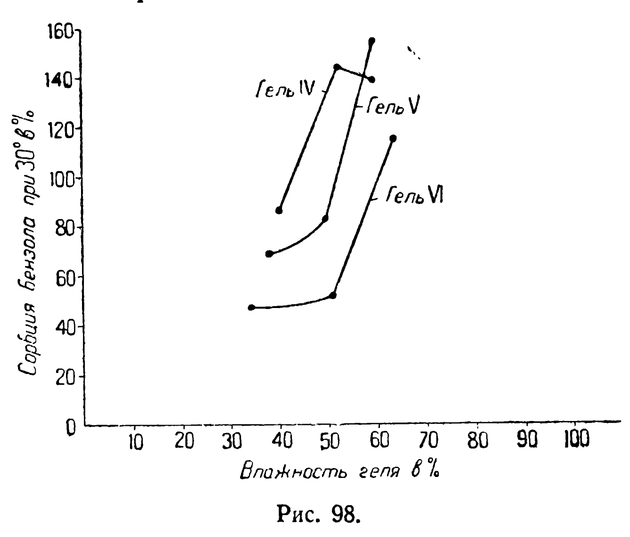


Рис. 98.

При повышении температуры кислотной обработки полная активность гелей значительно повышается; наивысшая из исследованных температур (100°) приводит к наиболее активным силикагелям. Для гелей I—III, осажденных из кислого, нейтрального и щелочного растворов, наиболее благоприятные влажности перед процессом сенерезиса соответственно равны 53, 52 и 58%. Наивысшей активностью в 110% из гелей, полученных при помощи хлорного железа, обладает гель III при влажности в 58% и температуре кислотной обработки в 100°.

График 98 указывает на возрастание активности гелей, полученных при действии сернокислой меди, по мере увеличения их влажности перед сенерезисом. Гель V осажденный из нейтрального раствора, подвергнутый сенерезису с влажностью в 59% и обработанный кислотой при 100°, имеет наибольшую полную активность по бензолу при 30° (156%) по сравнению со всеми гелями, когда-либо получаемыми

Весьма большой интерес представляет сравнительное исследование изотерм сорбции паров для описанных гелей и гелей, осажденных кислотой из силиката

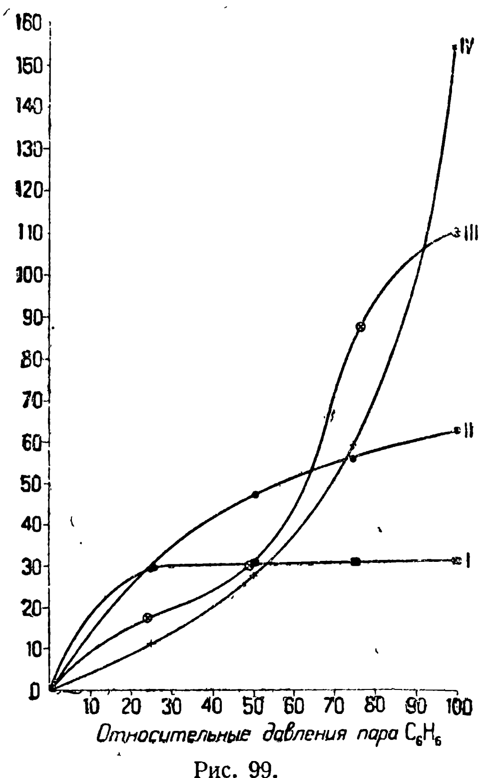


Рис. 99.

натрия. На рис. 99 приведены изотермы сорбции паров бензола различными гелями при 30°. На оси ординат отложены величины сорбции в процентах от веса исходных гелей; на оси абсцисс — относительные упругости паров бензола $\frac{p}{p_s}$ — отношения давления паров к упругости насыщенного пара бензола при температуре опыта. Гель I — пэтриковский гель, полученный взаимодействием соляной кислоты и силиката натрия, гель II — стеклообразный гель, приготовленный по методу Хольмса и Андерсона *, гель III получен действием хлорного железа (гель 3 по табл. 119), имевший влажность в 58% перед сенерезисом и обработанный кислотой при 100° и наконец гель IV только что описанный, наиболее активный гель, полученный при помощи сернокислой меди (гель 5 по табл. 119 — влажность перед сенерезисом 59% и температура кислотной обработки 100°).

Полученные результаты чрезвычайно характерны. В области малых концентраций паров до $\frac{p}{p_s} = 0,25$ наиболее активным оказывается гель I, обладающий относительно мелкой ультрапористостью. Гель II с более развитыми крупными порами обладает несколько меньшей активностью, чем гель I, в интервале малых концентраций, но значительно более активен при больших концентрациях; полная активность геля II в 2 раза больше, чем геля I. Крупнопористые гели III и IV обладают почти в два раза меньшей активностью, чем гель I в области малых концентраций, но зато имеют исключительно большую активность при больших концентрациях пара. Как мы уже неоднократно подчеркивали ранее, полная активность гелей характеризует их суммарную пористость и прямо пропорциональна объему пор единицы массы геля. Поэтому силикагели III и IV имеют большую суммарную пористость и относительно небольшой кажущийся удельный вес. Кусочки этих гелей непрозрачны и имеют мелообразный вид. Напротив более плотные гели I и II характеризуются большим кажущимся удельным весом; их зерна представляют собой прозрачные стеклообразные кусочки.

График 99 наглядно показывает, что полная статическая активность не может являться характеристикой сорбционной способности (активности) гелей для всего интервала концентраций. Она даже не определяет активность геля при давлениях пара, недалеких от насыщения. Для того чтобы получить этот вывод, достаточно сравнить хотя бы полные активности гелей III и IV и их статические активности для относительного давления пара, равного 0,9, т. е. только на 10% отличающегося от упругости насыщенного пара.

126. Сорбция силикагелем газообразных и парообразных веществ. Сорбция газов и паров силикагелем исследована рядом авторов, в особенности Пэтриком и его сотрудниками. В табл. 120 приведены величины сорбции силикагелем некоторых газов (паров) по опытам Пэтрика для равновесных концентраций $C = 21,2$ *мМ/л* (давлений 400 *мм* ртутного столба) и $T = 303°$ по абсолютной шкале. Все опыты проведены с одним и тем же образцом силикагеля, полученным путем взаимодействия силиката натрия и соляной кислоты.

* По всей вероятности этот гель получен взаимодействием соляной кислоты и силиката и подвергнут сушке перед кислотной обработкой. См. Хольмс и Андерсон [473].

Таблица 120

Сорбируемый газ	Влажность геля в %	$\frac{мМ}{г}$
Углекислый газ	1,28	0,111
Закись азота	1,38	0,121
Бутан	1,96	1,32
Сернистый газ	4 8	3,48

Силикагель относительно мало адсорбирует газы, в этом отношении он значительно уступает углю (примеры для CO_2 и N_2O в табл. 120); для бутана и в особенности сернистого газа, величины сорбции * значительно возрастают, однако все же остаются меньшими, чем для угля. Так по опытам Вильямса [473)] величина сорбции сернистого газа активным углем отвечающая равновесному давлению 100 *мм* ртутного столба и температуре $T=263°$, равна $a=11,6$ *мМ/г*; силикагель сорбирует при том же равновесном давлении при $T=273°$ $a=3,57$ *мМ/г* и для $T=238,8°$ $a=8,03$ *мМ/г* (Пэтрик и Гэвак [112)]. При $T=263°$ величина сорбции силикагелем будет примерно равна 4,5—5 *мМ/г*, т. е. уголь сорбирует сернистый газ приблизительно в 2—2,5 раза лучше. Величины сорбции паров органических растворителей для активного угля и силикагеля довольно близки. Водяные пары и пары основных жидкостей, а также аммиак значительно лучше сорбируются силикагелем, чем углем.

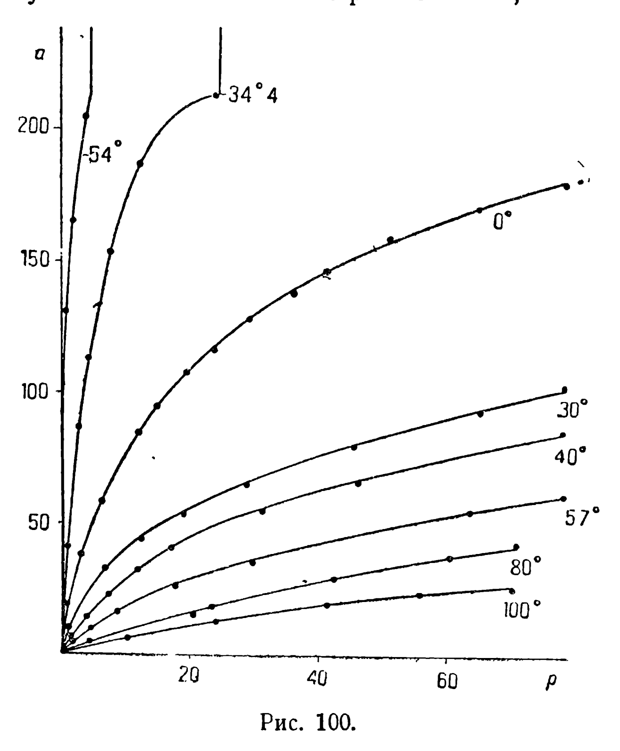


Рис. 100.

Мы познакомимся более детально с исследованиями сорбционной способности силикагеля в отношении газов и паров. На рис. 100 изображено семейство изотерм сорбции сернистого газа силикагелем ** при различных температурах, обозначенных на чертеже в градусах Цельсия. На оси ординат

* Пэтрик рассматривает сорбцию бутана и сернистого газа силикагелем как капиллярную конденсацию.

** Силикагель получен по методу Пэтрика; содержание воды 4,8%.

отложены величины сорбции в $см^3$ газа при нормальных условиях на 1 *г* силикагеля, на оси абсцисс — равновесные давления в *см* ртутного столба. Как и для угля (рис. 1). по мере повышения температуры изотермы изменяют свою форму, стремясь сделаться прямолинейными. Эмпирическое уравнение изотермы (227)

$$a = ap^{\mu} \qquad 368$$

хорошо удовлетворяет опытным данным не только для сернистого газа, но и для других газов и паров. Пэтрик рассматривает сорбцию сернистого газа, а также других исследованных паров (C_4H_{10}, H_2O, C_2H_5OH, CCl_4 и т. д) как капиллярную конденсацию и предлагает эмпирическую формулу, связывающую объем жидкости, сконденсировавшийся в порах силикагеля * W, с относительной упругостью пара $\frac{p}{p_s}$ (p — равновесное давление пара, p_s — упругость насыщенного пара при температуре опыта) и поверхностным натяжением σ:

$$W = k\left(\frac{p}{p_s}\cdot\sigma\right)^{\mu}, \qquad 369$$

где k и μ — константы, независимые от температуры. Так как

$$W = \frac{a}{\rho}, \qquad 370$$

где ρ — удельный вес жидкости, то согласно (363) имеем:

$$a = k\rho\left(\frac{\sigma}{p_s}\right)^{\mu}\cdot p^{\mu}. \qquad 371$$

Это уравнение возможно рассматривать как эмпирическое термическое уравнение сорбции (ρ, σ и p_s суть функции температуры), ибо константы k и μ от температуры не зависят. При постоянной температуре уравнение (371) переходит в уравнение изотермы, совпадающее с формулой (368), причем показатели степени μ одинаковы в обоих уравнениях, и

$$\alpha = k\rho\left(\frac{\sigma}{p_s}\right)^{\mu}. \qquad 372$$

Уравнение (369) хорошо подтверждается на опыте. Логарифмируя его обе части, находим:

$$\lg W = \lg k + \mu \lg\left(\frac{p}{p_s}\cdot\sigma\right), \qquad 373$$

т. е. линейную зависимость $\lg W$ от $\lg \frac{p}{p_s}\cdot\sigma$, одну и ту же для точек изотерм, отвечающих различным температурам. На рис. 101 изображены

* Получаемый путем деления веса сорбированного пара на удельный вес жидкости при температуре опыта.

графически опытные данные сорбции сернистого газа, приведенные на рис. 100, в логарифмических отрезках, согласно уравнению (373) *.

На рисунке экспериментальные точки, соответствующие различным исследованным температурам, удовлетворительно ложатся на прямую линию.

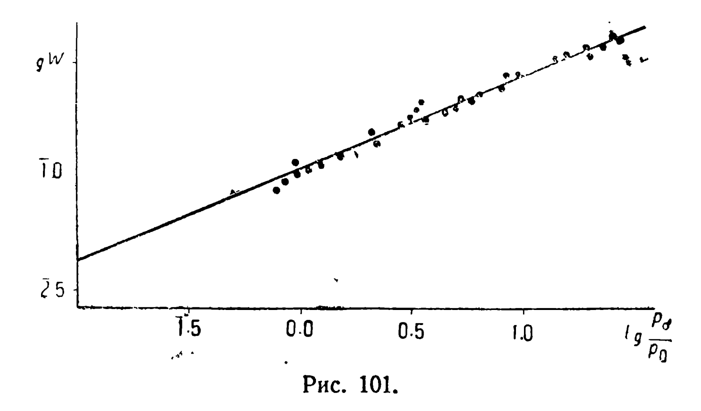


Рис. 101.

Уравнение (369) хорошо применимо и для опытов с другими парами, в особенности с бутаном. В заключение мы приводим в табл. 121 значения констант k и μ уравнений (369) и (371) для различных газов (паров) (Пэтрик и Лонг [476]).

Таблица 121

Сорбируемый газ	Влажность геля в %	k	μ
Сернистый газ	4,87	0,104	0,447
Аммиак	4,88	0,168	0,211
»	0,33	0,096	0,359
Бутан	3,57	0,075	0,759

Согласно опытным данным, приведенным в табл. 121 для аммиака, мы убеждаемся в значительном влиянии влажности геля на величину сорбции (при $T = \text{const}$, константы k прямо пропорциональны константам a уравнения (361). При уменьшении влажности геля величина сорбции аммиака сильно уменьшается, и изотерма становится менее выпуклой по отношению к оси давлений (возрастание константы μ, см. стр. 123). На рис. 102 приведены изотермы сорбции сернистого газа силикагелями с различной влажностью (от 2,3 до 8,01%) по опытам Пэтрика и Гэвак [122]).

По мере увеличения содержания воды в геле величина сорбции возрастает вначале быстро, а потом более медленно; изотермы для гелей с влажностью в 4,87% и 8,01% практически совпадают. При большей влажности геля наблюдается уменьшение величины сорбции, это особенно ясно видно

* Из оригинального графика, приведенного в работе Пэтрик и Гэвак, опущены точки, отвечающие малым давлениям (не лежащие на прямой), для которых вряд ли имеет смысл говорить о капиллярной конденсации.

из опытов сорбции бутана (Пэтрик и Лонг [476]). Таким образом для каждого газа или пара имеется некоторый оптимум влажности геля, дающего наибольшую величину сорбции. Для сорбции SO_2 оптимальная влажность равна около $8^0/_0$, в случае бутана около $2^0/_0$ и двуокиси азота — от 4 до $7^0/_0$.

Изотермы сорбции паров органических растворителей также удовлетворительно выражаются эмпирической формулой Фрейндлиха:

$$a = \beta c^{\mu}. \qquad 227а$$

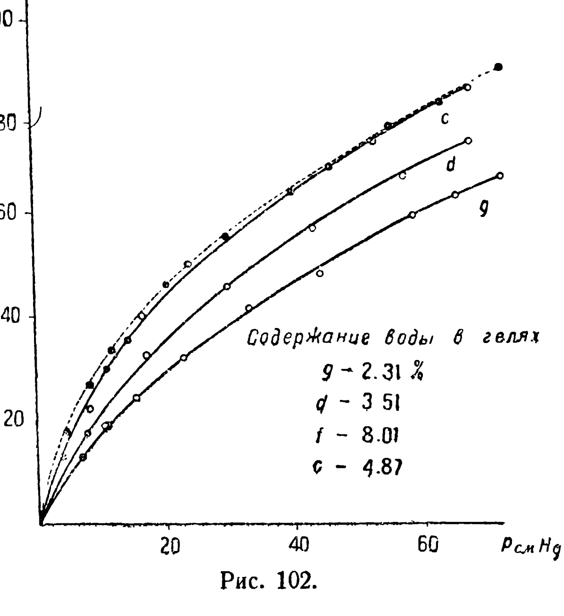


Рис. 102.

В табл. 122 приведены значения констант для паров некоторых растворителей по опытам Окатова [494] для геля, полученного взаимодействием соляной кислоты и силиката и обработанного после синерезиса раствором аммиака и сернокислого натрия (гель Окатова). Константа β отвечает величинам сорбции в *мМ/г*; концентрации *c* выражаются в миллимолях на литр. Температура опытов $T = 298^\circ$ (25° C).

Таблица 122

Сорбируемый пар	β	μ
$(C_2H_5)_2O$	2,21	0,125
C_6H_6	3,12	0,558
C_2H_5OH	4,50	0,205

Так для равновесной концентрации $c = 0,6$ *мМ/л* величины сорбции паров равны: для эфира 2,07 *мМ/л*, бензола 2,37 *мМ/л* и спирта 4,02 *мМ/л*; они составляют от 15 до $18,5^0/_0$ от веса силикагеля. Довольно значительная величина сорбции силикагелем паров органических растворителей позволяет применять его для рекуперации (извлечения) паров ценных растворителей из воздуха (см. § 129).

Мы уже выяснили, что прокаливание силикагелей в токе воздуха до 600—700° практически не приводит к изменению их полной активности по бензолу. При повышении температуры выше 700° активность гелей резко уменьшается. Параллельно с возрастанием температуры прокаливания истинный удельный вес геля вначале растет, что объясняется удалением воды и начавшимся превращением аморфного вещества геля в кристаллическое, имеющее большой удельный вес. Однако при достаточно высокой темпера-

туре процесс рекристаллизации связан с значительным перемещением молекул, приводящим к закрытию отверстий части ультрапор геля. Последняя причина, очевидно, ведет к уменьшению истинного удельного веса геля, находимого на опыте, а также его активности. Возрастание истинного удельного веса по мере повышения температуры прокаливания весьма отчетливо показывают опыты Пэтрика, Фрэзера и Рош [484], приведенные на рис. 103. При более низких температурах изменение активности возможно связано с потерей воды, содержащейся в геле при его прокаливании. На рис. 96, (стр. 319) изображено влияние температуры прокаливания на полную активность различных гелей по бензолу.

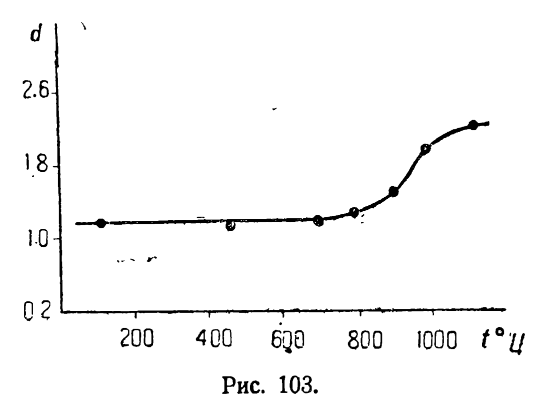


Рис. 103.

Гель I получен по Хольмсу взаимодействием силиката натрия и железной соли с последующей кислотной промывкой геля после сенерезиса.

Гель II приготовлен таким же образом, но с никелевой солью.

Гель III приготовлен таким же образом, но с алюминиевой солью.

Гель IV приготовлен также, как гель I, но без вымывания окиси железа. Его схематический состав: $x\mathrm{Fe_2O_3} \cdot y\mathrm{SiO_2} \cdot z\mathrm{H_2O}$.

Гель V — технический гель, приготовленный по Пэтрику взаимодействием кислоты и силиката.

Картина влияния температуры на активность исследованных гелей практически одна и та же; относительное уменьшение величины адсорбции примерно одинаково для всех гелей.

Рентгенографические исследования силикагелей * показали, что обычные гели дают на рентгенограммах весьма слабые интерференционные линии, указывающие на наличие в гелях кристаллических центров с размером порядка коллоидных частиц. При нагревании геля выше 1100° происходит рекристаллизация и на рентгенограммах появляется весьма четкая картина кристаллической структуры. Кристаллические центры, содержащиеся в геле играют роль зародышей, ускоряя процесс кристаллизации.

127. Адсорбция силикагелем растворенных веществ. Мы уже выяснили ранее, что величина адсорбции растворенного вещества тесно связана с адсорбцией растворителя; по мере увеличения адсорбции растворителя наблюдается уменьшение адсорбции растворенного вещества (стр. 159). Гидрофильный и полярный адсорбент-силикагель резко отличается от гидрофобного угля по своей способности адсорбировать растворители. Он в особенности хорошо адсорбирует воду, спирты и в меньшей степени гидрофобные и аполярные растворители — сероуглерод, газолин, керосин и т. п. Для активного угля наблюдается противоположная картина: уголь хорошо адсорбирует гидрофобные растворители — бензол, газолин, керосин и значительно хуже гидрофильные — воду, спирты и т. п. Поэтому мы наблюдаем значи-

* По опытам Krejci and Ott [507].

тельную адсорбцию углем растворенных веществ из водных растворов, силикагель, напротив, хорошо адсорбирует из растворов газолина, сернистого углерода, керосина и почти не адсорбирует веществ, растворенных в воде. В табл. 123 приведены величины адсорбции силикагелем органических кислот из водных растворов для равновесной концентрации кислот $C = 50 \frac{мM}{л}$, согласно опытам Бартелля и Фу [498].

Таблица 123

Кислота	$\frac{мM}{г}$
Муравьиная	0,009
Уксусная	0,006
Пропионовая	0,006
Масляная	0,006
Бензойная	0,053
Салициловая	0,060

Для кислот жирного ряда величина адсорбции весьма мала по абсолютной величине и практически одинакова для исследованных кислот. Кислоты ароматического ряда показывают несколько большую величину адсорбции.

Таблица 124

Растворитель	$a \frac{мM}{г}$		
	Муравьиная к-та	Уксусная к-та	Масляная к-та
Нитробензол	3,02	2,03	—
Толуол	6,21 *	2,26	1,31
Четыреххлористый углерод	—	2,93	—
Газолин	—	3,49	2,34
Сернистый углерод	—	3,87	—
Керосин	—	4,63	4,04

В табл. 124 приведены опыты Пэтрика и Джонса [477], исследовавших адсорбцию органических кислот силикагелем ** из различных растворителей. Величины адсорбции выражены в миллимолях на грамм и отвечают равновесной концентрации $C = 1 \frac{M}{л}$ и комнатной температуре; на рис. 104 изображены изотермы адсорбции уксусной кислоты из ряда растворителей.

По мере увеличения полярности растворителя величины адсорбции растворенных веществ убывают (толуол, нитробензол); из аполярных растворителей (например керосина) наблюдается наибольшая адсорбция растворенных веществ. Этот факт находится в тесной связи с применением силикагеля на практике для обесцвечивания газолина, керосина и масел.

Изотермы адсорбции силикагелем уксусной кислоты из различных растворителей (за исключением газолина) весьма близки к аффинным кривым

* Экстраполировано по изотерме.

** Приготовленным по способу Пэтрика взаимодействием силиката натрия и соляной кислоты.

стр. 164). Это указывает на практически одинаковое влияние растворителя на адсорбцию растворенного вещества из растворов различной концентрации. Величины адсорбции кислот жирного ряда из приведенных растворителей убывают по мере увеличения числа атомов углерода в молекулах кислот. Следовательно, для силикагеля мы имеем обращение правила Траубе, т. е. противоположную картину, чем для случая адсорбции этих кислот крупнопористым углем из водных растворов. Это явление несомненно стоит в связи с различной ориентацией адсорбированных молекул на угле и силикагеле. При адсорбции жирных кислот углем из водных растворов полярные группы молекул кислот (карбоксилы) ориентированы по направлению к полярной фазе (воде); в случае адсорбции силикагелем неполярные части молекул — углеводородные цепи — направлены в органический растворитель, а карбоксилы обращены к поверхности силикагеля (полярного адсорбента). Таким образом „адсорбция" кислот водой (их равновесная концентрация в воде) следует правилу Траубе *.

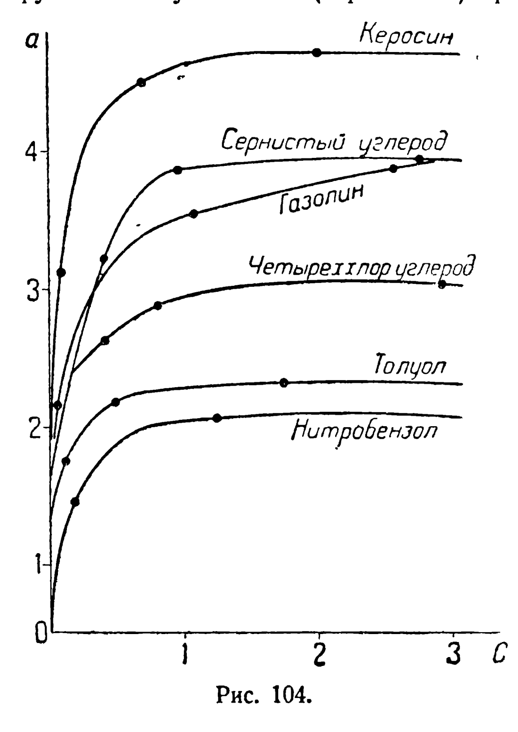


Рис. 104.

Высокомолекулярные растворенные вещества (например краски) в различной степени адсорбируются силикагелем. Величина адсорбции весьма сильно зависит от природы краски (кислая или основная краска), а также от растворителя. Опытами ряда исследователей доказано, что основные краски (например метиленовая, голубая, кристаллвиолет и т. п.) хорошо адсорбируются силикагелем; кислые краски, напротив, — весьма слабо **. Это явление зависит от характера адсорбента. Силикагель представляет собой гель кислого характера; основные гели показывают противоположную картину. Так основной гель окиси алюминия хорошо адсорбирует кислые краски и весьма слабо основные. Адсорбция красок представляет собой гидролитическую адсорбцию — из раствора краски силикагель практически связывает только основание. Из растворов кислых красок вероятно адсорбируется только неорганическое основание; окрашенная органическая кислота остается в растворе (см. далее о гидролитической адсорбции силикагелем).

Величина адсорбции силикагелем основных красок весьма сильно зависит от природы растворителя. В табл. 125 приведены качественные наблюдения Берля и Буркхардта [488] для случая адсорбции силикагелем основной краски кристаллвиолет из различных растворителей.

* См. P. Rehbinder. „Z. Phys. Chem.", 129, 167 (1927).

** Обычно краски представляют собою соли неорганического основания (кислоты) и органической кислоты (основания). Органический компонент окрашен.

Таблица 125

Растворитель	Адсорбция краски
Вода	Не адсорбируется
Этиловый спирт	» »
Тетралин со следами спирта .	Плохо
Амиловый спирт	Слабо
Гептиловый спирт	»
m-Крезол	»
Тетралин	Хорошо

В таблице следует, что хорошая адсорбция наблюдается только для гидрофобного растворителя (тетралина). Прибавление следов спирта (например метилового) к раствору краски в тетралине весьма резко понижает адсорбцию краски. Так из 0,04%-ного раствора кристаллвиолета в тетралине величина адсорбции краски гелем Пэтрика равна $a = 299$ *мг/г* *. Прибавив 0,1 *см*³ метилового спирта к 40 *см*³ раствора краски, авторы наблюдали адсорбцию $a = 36$ *мг/г*, т. е. в 8,3 раза меньшую. Хорошо адсорбируемый спирт вытесняет краску с поверхности силикагеля.

Многочисленные исследования адсорбции силикагелем сильных электролитов давали весьма пеструю картину до тех пор, пока Бартель и Фу [498] не применили в своих опытах чистейший препарат силикагеля, не содержавший следов щелочи. Оказалось, что невозможно приготовить из силиката натрия гель без следов щелочи, имеющих большое влияние на адсорбцию сильных электролитов. Таким образом для силикагеля мы имеем такое же положение, как и для угля, где опыты адсорбции сильных электролитов зольными углями приводили к разноречивым результатам.

Бартель и Фу получили силикагель путем гидролиза весьма чистого препарата четыреххлористого кремния тщательно очищенной водой. После промывания гель высушивался, потом вновь длительно промывался и прокаливался при 260°. После обработки порции полученного геля фтористоводородной кислотой не оставалось никакого остатка.

Авторы исследовали адсорбцию из водных растворов неорганических кислот и щелочей, а также взаимодействие растворов нейтральных солей и силикагеля. Неорганические кислоты — соляная, азотная, хлорная и серная** — совершенно не адсорбируются силикагелем: отрицательной адсорбции кислот не наблюдается. Основания хорошо адсорбируются силикагелем из водного раствора. На рис. 105 приведены изотермы адсорбции исследованных щелочей, имеющих нормальную форму изотерм. На оси ординат отложены величины адсорбции в *мМ/г* на оси абсцисс — равновесные концентрации в *мМ/л*. Таким образом силикагель в противоположность чистому углю, адсорбирующему кислоты и не адсорбирующему щелочи, хорошо сорбирует щелочь и совершенно не адсорбирует кислот.

Поэтому по аналогии с углем следует ожидать гидролитической адсорбции солей, сопровождающейся избирательным поглощением щелочи. В табл. 126 приведены результаты опытов Бартеля и Фу [498]. Авторы

* Для опыта бралось 40 *см*³ раствора краски и 0,5 *г* силикагеля.
** В исследованном интервале концентраций от 0,01 до 0,1 N.

Таблица 126

Соль	$C_0 \frac{M}{л}$	x $см^3$ 0,01 N щелочи
$HCOONa$	0,05	2,64
CH_3COONa	0,05	4,94
C_2H_5COONa	0,05	5,13
C_3H_7COONa	0,05	5,20
$NaCl$	2,0	1,88
KCl	2,0	1,60
$LiCl$	2,0	2,03
$NaNO_3$	2,0	1,84
$NaClO_3$	2,0	1,75
Na_2SO_4	0,25	0,25

взбалтывали 1 *г* силикагеля и 40 $см^3$ растворов солей, молярные концентрации которых даны в таблице. После опыта раствор соли обнаруживал кислую реакцию и оттитровывался 0,01 N щелочью. Через x в таблице обозначено число кубиков 0,01 N щелочи, пошедшей на нейтрализацию

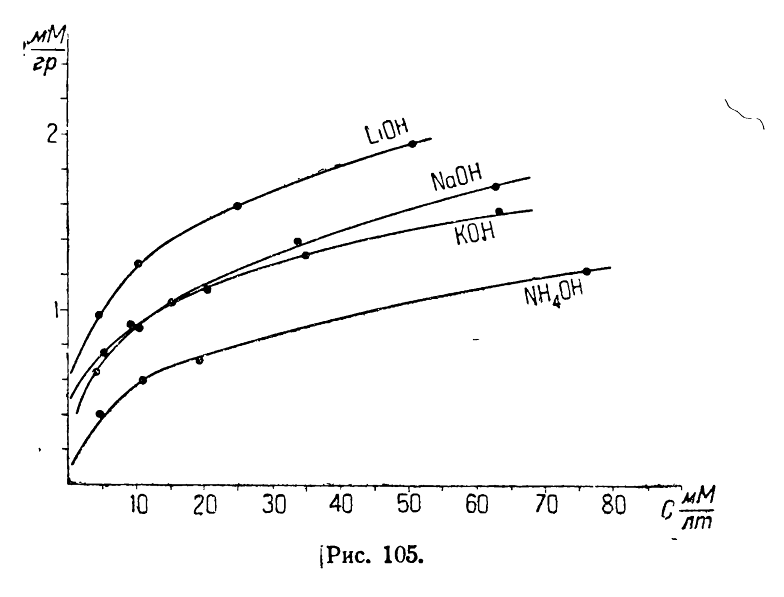


Рис. 105.

кислоты в растворе из расчета на 1 *г* силикагеля; эта величина служит относительной мерой гидролитической адсорбции.

Наибольшей гидролитической адсорбцией обладают соли органических кислот, уже заметно гидролизованные в водном растворе. Нейтральные соли, составленные сильными кислотами и основаниями, показывают несколько меньшую гидролитическую адсорбцию. Вероятно в последнем случае избыток сильно диссоциированной кислоты столь сильно понижает концентрацию OH' в растворе, что в случае неорганических кислот извлечение ще-

лочи, прекращается при меньшей концентрации свободной кислоты, что соответствует меньшей величине гидролитической адсорбции.

128. Смешанные сорбенты, состоящие из угля и силикагеля. Мы познакомимся со способами получения и сорбционными свойствами так называемых смешанных сорбентов, представляющих собой тесную смесь активного угля и силикагеля различного процентного состава. Впервые такие сорбенты были приготовлены Феллсом и Фёрсом [485]. Авторы смешивали растворы тростникового сахара, содержащие 3 *N* соляную кислоту, с растворами силиката натрия удельного веса 1,181 при сильном перемешивании. После коагуляции и затвердения геля его куски нагревались в открытой фарфоровой чашке на паровой бане. Сахар, заключавшийся в геле, начинал быстро разлагаться — гель сначала бурел, а затем становился черным. В то же время кристаллы поваренной соли покрывали всю поверхность геля. После такого предварительного подсушивания гель прокаливался при 300° в течение 2 час. Полученный продукт тщательно отмывался от следов неразложившегося сахара и поваренной соли до отрицательной реакции на Cl'. После высушивания сорбент прокаливали 2 часа при 600° в вакууме при давлении в 15—20 *мм* ртутного столба. Изменяя концентрации растворов сахара, авторы получали смешанные сорбенты различного процентного состава. Их состав и полная активность к бензолу приведены в табл. 127.

Таблица 127

№	Состав сорбентов в %			Полная активность в %
	SiO_2	C	H_2O	
1	93,20	—	6,80	62,2
2	91,65	1,94	6,41	65,4
3	88,37	4,61	7,02	69,5
4	86,96	5,93	7,11	70,8
5	86,12	7,28	6,60	72,8
6	83,76	9,60	6,64	75,0
7	79,56	13,52	6,92	80,1
8	75,59	18,10	6,31	82,7
9	66,59	27,41	6,00	78,9
10	53,96	40,20	5,84	67,7
11	—	100,0	—	22,3

По мере увеличения содержания углерода активность полученных сорбентов возрастает, достигая максимума для смешанного сорбента 8, активность которого составляет 133% от активности чистого силикагеля и 373% от чистого угля.

Шилов, Дубинин и Торопов [499] применили другой метод для получения смешанных сорбентов. В качестве исходного продукта применялись березовые опилки, которые пропитывались растворами силиката натрия. Путем обработки пропитанных опилок при нагревании концентрированным раствором хлористого цинка получался гель кремневой кислоты по схеме:

$$Na_2SiO_3 + ZnCl_2 + 2H_2O = H_2SiO_3 + Zn(OH)_2 + 2NaCl$$

и происходило образование угля (стр. 255). Полученные продукты прокаливались при 500—600° в электрической печи, промывались кислотой, водой и высушивались. Для окончательного удаления влаги сорбенты прокаливались в вакууме при 600°. Зависимость статической активности сорбентов по парам воды, бензола, аммиака и хлора от состава изображена графически на рис. 106. На оси ординат отложена величина сорбции в процентах от веса сорбента, на оси абсцисс — процентное содержание угля.

По мере увеличения содержания угля активность смешанного сорбента возрастает до некоторого предела для всех исследованных паров. Максимальной величиной сорбции обладает сорбент с 68% угля. Его активность по бензолу составляет 320% от активности чистого силикагеля и 224% от чистого угля. Абсолютная величина сорбции столь же велика, как и для лучших гелей Хольмса (стр. 322). Увеличение активности смешанного сорбента может быть объяснено увеличением активности либо одного

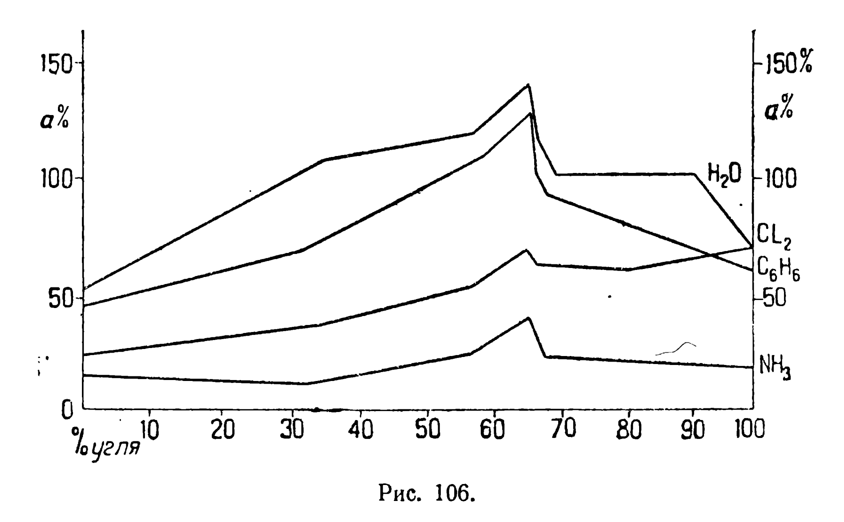


Рис. 106.

из компонентов смеси, либо обоих в процессе их совместного образования.

129. Практическое применение силикагеля. В последние 10—12 лет силикагель нашел себе обширное техническое применение. Области применения возможно разбить на три группы:

1. Сорбция парообразных веществ из воздуха или смеси газов. Силикагель применяется для извлечения (рекуперации) паров ценных органических растворителей — бензина, бензола, эфира, ацетона, трихлорэтилена и т. п. из воздуха, бензола и из газов коксовых печей и бензина из природных газов. Обратное выделение сорбированных паров происходит при нагревании массы геля и вытеснении паров из сорбционной установки током воздуха или перегретого пара. Силикагель получил большое применение для сушки воздуха и газов, давая почти абсолютное высушивание даже при относительно высоких температурах, например 100°. По сравнению с углем силикагель имеет то преимущество, что он несгораем и практически не теряется при регенерации. В случаях сорбции окислов азота и высушивания воздуха он не может быть заменен активным углем.

Силикагель применяется в противогазовом деле как хороший сорбент для аммиака и паров других основных веществ, плохо сорбируемых активным углем.

2. Сорбция растворенных веществ — обесцвечивание керосинов, масел и жиров. Для этой цели применяется весьма мелко измельченный силикагель, обладающий способностью осветлять жиры и масла. Из керосина силикагель адсорбирует сернистые соединения. Высокомолекулярные и коллоидные вещества хорошо удаляются силикагелем из неводных растворов.

3. Как катализатор или носитель катализаторов. Путем пропитывания геля растворами солей (до сушки) и последующим восстановлением их возможно осадить в геле мелкораздробленные металлы — платину, никель и т. п. Так, платинированный силикагель является превосходным катализатором в контактном способе получения серной кислоты и имеет много преимуществ перед платинированным асбестом.

130. Активные глины и земли. Активные или отбеливающие глины и земли представляют собой естественные адсорбенты, встречающиеся во многих местах в природе. Они являются продуктами выветривания многих минералов (например, полевого шпата), происходящего под действием воды, углекислоты из воздуха, гуминовых кислот, и их состав может быть выражен общей формулой алюмогидросиликатов:

$$Al(OH)_3 \cdot nH_2O \cdot mSiO_2.$$

К числу отбеливающих глин и земель принадлежат сукновальные земли (иначе называемые флоридовыми землями или флоридинами) и каолины. По Портеру [510] первые являются продуктами выветривания и разложения роговых обманок и авгитов в отличие от обыкновенных глин и каолинов, образовавшихся из полевых шпатов. Многие глины имеют весьма малую адсорбционную способность, которая может быть значительно повышена путем обработки глин кислотами. В СССР сукновальные земли или глины, близкие по своему составу и действию к флоридинам (Америка, Англия), были найдены в различных местах и исследованы Ферсманом [511] и Землятченским [512].

В табл. 128 приведен состав различных естественных адсорбентов, к числу которых следует отнести пористый продукт — кизельгур, представляющий собой природную кремневую кислоту, содержащую небольшие примеси основных окислов.

Таблица 128

Химический состав	Флоридины		Каолины СССР	Кизельгур
	Американские	Английские		
Кремневая кислота	39,66—72,00	44,00—60,90	46,06—51,47	81,25—91,64
Окись алюминия	5,00—33,33	6,92—23,06	32,79—38,85	1,50— 3,13
Окись титана	—	—	—	0,10— 0,30
Окись железа	1,26—14,87	3,78—11,78	0,09— 1,63	0,66— 2,22
Окись кальция	0,00— 6,48	0,50— 7,40	0,22— 2,2	0,18— 0,62
Окись магния	0,00— 4,36	1,25— 5,00	0,09— 0,11	Следы— 0,47
Щелочи	0,00— 8,32	1,72— 5,00	Не определялись	органич. вещества 1,65— 8,43
Вода	4,30—15,0	4,89—24,95	12,14—13,7	0,58— 7,11

Результаты анализов флоридинов и кизельгура заимствованы из книги Кжиля [529]; каолинов из работы Вознесенского и Хохрякова [519].

Высокая адсорбционная способность отбеливающих глин и земель обязана их пористой структуре, обусловливающей значительную удельную поверхность, и природе поверхности, содержащей кремневую кислоту — нерастворимый продукт выветривания. Кислотная обработка вызывает дальнейшее разложение гидросиликатов и образование на их поверхности новых количеств кремневой кислоты, обладающей, как мы уже убедились, большой адсорбционной способностью. По Гурвичу * при рассматривании флоридина под микроскопом в поляризованном свете видно, что даже самые мелкие зерна флоридина не массивны, а обладают очень тонкой структурой, причем в основной массе аморфное вещество (продукт выветривания) пронизано мельчайшими кристалликами — очевидно остатками неизменившегося первоначального минерала. О легко доступной внутренней поверхности зернышек флоридина возможно заключить по одинаковой величине адсорбции для единицы веса флоридина крупного помола ($d = 1$ *мм*) и самого мелкого. Различие состоит только в более медленном установлении адсорбционного равновесия для крупных зерен (Гурвич).

Обесцвечивающее действие глин и земель для растительных и минеральных масел зависит от их природы, влажности измельчения, времени обработки (перемешивания), температуры процесса и природы масла. Вещества, окрашивающие различные масла, имеют различную химическую природу и размер молекул и часто являются коллоидами. В растительных маслах обычно содержится до 1,5% белковых веществ, которые также должны быть удалены при отбелке. По Нейману и Коберу [516] эти вещества либо сами являются носителями окраски, либо служат защитными коллоидами для окрашенных веществ. Активные глины и земли обладают более крупной пористостью и поэтому лучше адсорбируют высокомолекулярные и коллоидные вещества, чем технические силикагели.

В табл. 129 приведена зависимость между обесцвечивающим действием флоридина и его влажностью для растительного масла (Sesameöl) сравнительно с активным углем (норит) **. Количество адсорбентов составляло 3% от веса масла.

Таблица 129

Адсорбент	Влажность в %	Обесцвечивающее действие в %
Флоридин	0,5	31
»	2,0	32
»	5,0	27
»	10,0	25
Норит	0,5	49
»	2,0	51
»	5,0	52
»	10,0	52

* Научные основы перегонки нефти.

** A. E. Chohen, „Seifens. Ztg“, 49, 340 (1922).

По мере удаления воды обесцвечивающее действие флоридина вначале повышается, а потом вновь начинает падать (см. ниже). Для угля, напротив, величина адсорбции остается практически неизменной. Заметим, что норит лучше обесцвечивает масло, но его относительно высокая стоимость делает невыгодным его применение на практике.

По опытам Соколова * прокаливание глины при возрастающих температурах ведет к удалению воды из глины, происходящему особенно интенсивно в интервале 300—500°; при 600° глина достигает постоянства веса. Параллельно с повышением температуры прокаливания возрастает количество алюминия и железа, переходящих в раствор после обработки глины, разбавленной соляной кислотой.

Эти опыты доказывают наличие химических процессов в массе глины, прокаливаемой выше 300°, отражающихся на адсорбционных свойствах глин. На рис. 107 изображена зависимость между обесцвечивающим дей-

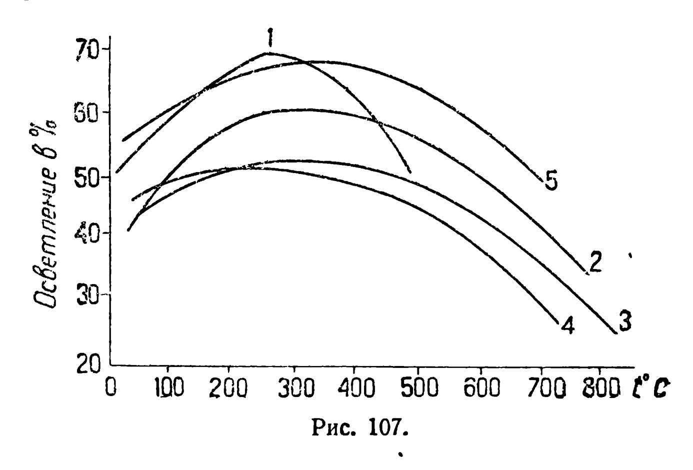


Рис. 107.

ствием глин на турбинное масло и температурой прокаливания глин в течение часа (Вознесенский и Хохряков [519]). Обозначение глин:

№ 1 } Заграничный флоридин
№ 2 }
№ 3 Глуховский каолин IIIc
№ 4 Каолин из Конских раздоров
№ 5 Час-Ярская огнеупорная глина.

Согласно рис. 107 прокаливание исследованных адсорбентов до 300—400° ведет к довольно значительному повышению их активности; более высокая температура приводит к резкому снижению активности. Явление повышения активности вероятно связано с дегидратацией кремнекислоты и гидратов окислов металлов, находящихся на поверхности глин, так как умеренное удаление влаги из силикагеля повышает его адсорбционную способность. При более высокой температуре помимо химических превращений может происходить спекание и уплотнение вещества глины, связанное с уменьшением удельной поверхности. Аналогичная зависимость между активностью и температурой прокаливания наблюдается для флоридина; для некоторых

* „Tonind. Ztd.“, 1912, II № 81.

образцов максимальной величине обесцвечивания соответствует температура прокаливания около 600° (Нейман и Кобер[516]).

Температура процесса обесцвечивания имеет большое влияние на время установления равновесия. По опытам Виберга* при обесцвечивании соевого масла немецкой глиной „Тонзил" при 20° состояние равновесия не устанавливается в течение часа, при 40° практически достигается в 30 мин. и при 98°— в 90 сек. Обесцвечивание флоридином идет несколько медленнее, и при 98° процесс заканчивается в 5 мин.

Обработка глин кислотами повышает их сорбционные свойства. В табл. 130 приведены опыты Вознесенского и Хохрякова[519]. Авторы обрабатывали глуховский каолин IIIс соляной кислотой различных концентраций в течение часа и после промывания водой высушивали при комнатной температуре. Такой же обработке подвергался каолин, прокаленный при 300°. Активность полученных образцов определялась по обесцвечиванию турбинного масла.

Таблица 130

№	Концентрация HCl	Обесцвечивающая способность в %		
		Исходный каолин	Не прокал. обработ. HCl	Прокал. обработ. HCl
1	0	42,0	42,0	62,0
2	0,5 *N*	42,0	51,2	62,9
3	1,0 „	42,0	52,3	66,4
4	2,0 „	42,0	51,2	64,2
5	3,0 „	42,0	54,0	61,9

Как видно из табл. 130, обесцвечивающая способность непрокаленной глины повышается примерно на 20% после ее обработки соляной кислотой уже при малой концентрации последней и не изменяется при увеличении концентрации кислоты. Прокаленная глина не изменяет своей способности обесцвечивать масла после кислотной обработки.

В последнее время в Калифорнии найден гидросиликат магния состава: SiO_2 — 60%, Mg — 27—32% и H_2O — 4—12%, обладающий хорошей способностью обесцвечивать растительные и минеральные масла, керосин и т. п. Состав белых образцов силиката отвечает формуле $2MgO.3SiO_2.2H_2O$ или $H_4Mg_2Si_3O_{12}$. Таким составом обладает силикат „морская пена" (Meerschaum), идентичный по своим физическим свойствам с названным гидросиликатом магния. Заметим, что „морская пена" применялась в качестве адсорбента в первых опытах по адсорбции газов (Шееле и Фонтана).

Активные глины и земли имеют весьма большое промышленное применение для обесцвечивания растительных и минеральных масел, газолина, керосина, парафинов, воска и т. п. Помимо обесцвечивания активные глины и земли извлекают из керосина и газолина сернистые соединения. При помощи активных глин легко регенерируется использованное трансформаторное масло. Для регенерации отработавших глин их обычно экстрагируют бензи-

* Wieberg, Z angew. Chem., **11**, 1338 (1928).

ном, удаляющим часть сорбированных веществ, и потом подвергают прокаливанию при не слишком высокой температуре в присутствии избытка воздуха; при этом оставшиеся в глинах органические соединения более или менее полно сгорают.

Промывание отработавших глин водой способствует удалению из них удерживаемых глинами масел и адсорбированных веществ (силикагель и глины практически не адсорбируют из водных растворов). Этот способ может быть также применен для целей регенерации (Гурвич).

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 7*.

469. **Holmes, Kaufmann and Nicholas,** „J. Am. Ch. Soc.", **41,** 1329 (1919) 470. **Berl und Urban,** *О свойствах различных кремневых кислот,* „Z. angew. Ch." **36,** 57 (1923). 471. **Frydlender,** *Силикагель, его получение, свойства и применения,* „Rev. de produits chim.", **27,** 613 (1924). 472. **Mayer,** *Некоторые технические применения силикагеля,* „Z. angew. Ch.", **37,** 36 (1924). 473. **Williams,** *Силикагель, как поглотитель для технических целей,* „J. Soc. Ch. Ind.", **43,** 97 (1924). 474. **Fells and Firth,** *Условия получения и свойства силикагеля,* „J. Phys. Ch.", **39,** 242 (1925). 475. **Holmes and Anderson,** *Новый тип силикагеля,* „Ind. and Eng. Ch.", **17,** 280 (1925). 476. **Patrick and Long,** *Адсорбция бутана силикагелем,* „J. Phys. Ch.", **29,** 336 (1925). 477. **Patrick and Jones,** *Адсорбция растворенных веществ силикагелем из различных растворителей,* „J. Phys. Ch.", **29,** I (1925). 478. **Almquist, Gaddy and Braham,** *Улавливание окислов азота из газовых смесей адсорбцией силикагелем,* „Ind. Eng. Ch.", **17,** 599 (1925). 479. **Holmes, Sullivan and Metcalf,** *Увеличение пористости силикагелей путем подсушивания их в влажном виде,* Ind. Eng. Ch.", **18,** 386 (1926). 480. **Koetschau,** *О техническом применении силикагеля,* „Z. angew. Ch.", **39,** 210 (1926). 481. **Mehrota and Dhar,** *Адсорбция кислот, оснований и солей свежеосажденным силикагелем,* „Z. anorg. Ch.", **155,** 298 (1926). 482. **Krase,** *Улавливание окислов азота из смеси газов после окисления аммиака,* „Chem. Metallurg. Eng.", **33,** 674 (1926). 483. **Krull,** *Высушивание воздуха силикагелем,* „Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.", **70,** 907 (1926). 483a. **Kausch,** *Силикагель и белящие земли,* Монография. Berlin (1927) 484 **Patrick, Frazer and Rusch,** *Исследование изменения структуры силикагеля при его прокаливании,* „J. Phys. Ch.", **31,** 1511 (1927). 485. **Fells and Firth,** *Смешанные сорбенты из угля и силикагеля,* „Chemistry and Industry", 46 январь (1927). 486. **Maunter,** *Силикагель и его адсорбционные свойства,* „Koll. Zt.", **42,** 273 (1927). 487. **Ruff und Maunter,** *Активные формы силикагеля и его применение,* „Z. angew. Ch.", **40,** 428 (1927). 488. **Berl und Burkhardt,** *Адсорбция силикагелем растворенных веществ и паров воды,* „Z. anorg Ch.", **171,** 102 (1928). 489. **Bary,** *Новые свойства силикагеля,* „Compt. rend.", **186,** 863 (1928). 490. **Holmes,** *Эмульсии и силикагели,* „Bull. Soc. Chim. France", **43,** 261 (1928). 491. **Grimm und Wolf,** *О разделении бинарных жидких смесей при помощи силикагеля,* „Z. angew. Ch.", **41,** 98 101 (1928). 492. **Berl und Burkhardt,** *О силикагеле,* „Z. anorg. Ch.", **171,** 102 (1928). 493. **Antenay,** *Активные угли, обесцвечивающие силикагели и земли,* „Ind. chimique", **15,** 182 (1928). 494. **Окатов,** *Коллоидная кремнекислота и ее адсорбционные свойства,* „Ж. прикл. хим.", **2,** 21 (1928). 495. **Bary,** *Некоторые свойства гелей кремневой кислоты,* Rev. gen. Colloides", **6,** 85 (1928). 496. **Григорьев,** *Теория получения силикагеля при помощи солей металлов, растворимых в воде,* „Journ. für prakt. Chemie", **118,** 91 (1928). 497. **Bosshard und Iaag,** *Исследование адсорбции газов и паров различными силикагелями,* „Helv chim. Acta", **12,** 105 (1929). 498. **Bartell und Fu,** *Адсорбция силикагелем веществ из водных растворов,* „J. Phys. Ch.", **33,** 676 1929). 499 **Шилов, Дубинин и Торопов,** *О смешанных сорбентах,* „Ж Русск. хим. общ.", **51,** 1765 (1929). 500. **Хармандарян и Капеллевич,** *Получение активного силикагеля,* „Ж. хим. пром.", **7,** 1484 (1930). 501. **Roy and Ganguly,** *Оптимальные условия образования силикагеля из растворов силиката,* „J. Phys. Ch.", **34,** 352 (1930). 502. **Neumann,** *Об обезвоживании кремневых кислот путем прокаливания,* „Z. angew. Ch.", **43,**

* Часть литературы, главным образом о сорбционных свойствах силикагеля, вошла в списки литературы к главам III и IV.

882 (1930). 503. **Ferguson and Applebey,** *Сенерезис силикагелей,* „Trans. Faraday Soc.", **26,** 642 (1930). 504. **Хармандарян и Дахнюк,** *Силикагель, осажденный на асбесте,* „Ж. хим. пром.", **7,** 1578 (1930). 505. **Ewing and Spurway,** *Плотность воды, адсорбированной силикагелем,* „J. Am. Ch. Soc.", **52,** 4635 (1930). 506. **Holmes and Elder,** *Сорбция паров силикагелем в зависимосми от условий его получения и обработки,* „J. Phys. Ch", **35,** 82 (1931). 507. **Krejci and Ott,** *Структура силикагеля,* „J. Phys. Ch.", **35,** 2061 (1931). 508. **Ray and Ganguly,** *Оптимальные условия образования силикагеля из растворов силиката натрия,* „J. Phys. Ch.", **35,** 596 (1931). 509. **Davis and Swearingen,** *Адсорбция воды из водоспиртовых смесей силикагелем,* „J. Phys. Ch.", **35,** 1308 (1931).

Активные глины и земли

510. **Porter,** *Исследование свойств флоридинов,* „U. S. Geol. Survey Bul.", **315,** 272 (1906) 511. **Ферсман,** *Русские месторождения суконовальных глин* (1915). 512. **Земятченский,** *Поглотительные свойства русских глин* (1916). 513. **Гурвич,** *Научные основы переработки нефти* (1921). 514. **Григорьев,** *Глины, как адсорбент,* „Ж. хим. пром.", **2,** 731 (1926). 515. **Anteney,** *Активные угли, обесцвечивающие силикагели и земли,* „Ind. chimique", **14,** 492 (1927). 516. **Neumann und Kober,** *Обесцвечивающее действие белящих земель на масла,* „Z. angew. Ch.", **40,** 337 (1927). 517. **Kalusky,** *Белящие земли,* „Seifensieder Zeitung", т. 56, стр. 18—19, 27—28, 34—35, 43—44, 52—53, 71—72, 80—81, 87—88, 96—97 (1929). 518. **Scholz,** *Высокоактивные белящие земли,* „Chem. Ztg.", **53,** 899 (1929). 519. **Вознесенский и Хохряков,** *Исследование ряда естественных адсорбентов с точки зрения их применения для осветления минеральных масел,* „Ж. прикл. хим.", **2,** 633 (1930). 520. **Гельд,** *Об адсорбции хлористого алюминия и хлористого тория на глинах и каолинах,* „Ж. Русск. хим. общ.", **52,** 1553 (1930). 521. **Eckart,** *Влияние прокаливания на адсорбционные свойства белящих земель,* **44,** 326 (1931).

---

8 ГЛАВА

ХЕМОСОРБЦИЯ, ХЕМОСОРБЕНТЫ.

131. Введение. Мы назвали хемосорбционным процессом случай сорбции, сводящийся к образованию определенного химического соединения между газом (паром) и сорбентом. Признаком хемсорбции является образование продуктов реакции, обнаруживаемых путем анализа. Термин „хемосорбция“ может быть применен только к тем сорбционным процессам, в которых сорбция газа обязана химической реакции между газом и сорбентом при практическом отсутствии адсорбции и капиллярной конденсации. Общий случай поглощения газа (пара), состоящий из химического взаимодействия газа с примесями сорбента и его адсорбции или капиллярной конденсации, например наблюдаемый для углей, пропитанных химическими соединениями, мы будем обозначать общим термином „сорбция“. Эти более сложные процессы будут рассмотрены отдельно (в § 137); в ближайших параграфах мы будем разбирать только хемосорбционные процессы.

Сорбент в хемосорбционном процессе носит название хемосорбента (химического поглотителя). Хемосорбенты, применяющиеся в технике и в военном деле, представляют собой зерненые пористые продукты, состоящие из веществ способных к химическим реакциям с газами. Обычно сорбенты приобретают пористый характер после специальной обработки, часто с прибавкой пористых веществ, или получают его путем осаждения или пропитывания химическими веществами пористых тел (например пемзы). Получение пористого материала имеет целью увеличение поверхности соприкосновения (реагирующей поверхности) между газом и хемосорбентом, приводящее к значительному возрастанию скорости хемосорбции.

По своим химическим свойствам хемосорбенты могут быть разбиты на несколько типов:

1. Основные хемосорбенты являются наиболее распространенными и предназначаются для сорбции кислых газов или газов, гидролизирующихся с образованием кислых продуктов. Химически активными веществами в сорбентах этого типа являются щелочи — едкий натр и гидрат окиси кальция.

2. Кислые хемосорбенты сорбируют основные газы и пары (аммиак, амины) и большей частью получаются путем пропитывания пористых тел (напр. пемзы) растворами кислот (серной, щавелевой, уксусной и т. п.). Иногда применяется смесь твердых кислот с пористыми материалами (например борной кислоты с кизельгуром*).

3. Окисляющие хемосорбенты представляют собой сильные окислители, реагирующие с газами с образованием неядовитых или легко задерживаемых другими сорбентами продуктов. В редких случаях хемосорбент состоит только из окислителя; обычно окислитель вводится как дополнение в основные или кислые сорбенты, сорбирующие продукты окисления.

4. Хемосорбенты, содержащие вещества, дающие продукты присоединения с некоторыми газами (образование комплексных соединений и т. п.). Эти

* Perrott, Yablick and Fieldner [523].

хемосорбенты обладают большой избирательностью действия и обычно действительны только для сорбции одного газа, в редких случаях нескольких, близких по химическим свойствам. Так например уротропин (гексаметилентетрамин) дает продукт присоединения с фосгеном и дифосгеном (трихлорметиловым эфиром хлоругольной кислоты).

В качестве примеров рассмотрим различные случаи хемосорбционных процессов для перечисленных 4 типов хемосорбентов:

I. Основные сорбенты связывают кислые газы CO_2, SO_2, галоидоводороды, синильную кислоту и т. п. вещества, реагирующие со щелочью, например:

$$SO_2 + 2NaOH = Na_2SO_3 + H_2O$$
$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$$
$$HCN + NaOH = NaCN + H_2O$$
$$Cl_2 + 2NaOH = NaClO + NaCl + H_2O \text{ и т. д.}$$

В качестве продуктов реакции получаются твердые соли, остающиеся в хемосорбенте, и вода (водяные пары), не представляющая вреда для дыхания.

Огромное большинство отравляющих веществ содержит галоид и в большей или меньшей степени подвержено гидролизу водой, содержащейся в хемосорбенте, с образованием галоидоводородной кислоты. В присутствии щелочи, связывающей кислые продукты гидролиза, скорость гидролиза резко возрастает, и реакция гидролитического расщепления протекает полностью. Отравляющие вещества, построенные по типу простых или сложных эфиров, при действии воды также дают кислоты (реакции омыления) и следовательно разлагаются основными хемосорбентами. Продукты гидролитического распада: 1) сорбируются целиком хемосорбентом (случай галоидангидридов кислот), 2) задерживаются лишь кислые продукты, остальные вещества не токсичны, 3) не задерживаемые основным хемосорбентом продукты гидролиза нуждаются в дополнительной сорбции другим сорбентом.

К первой группе отравляющих веществ принадлежат например фосген, дифосген, хлорциан и т. п.

$$COCl_2 + 4NaOH = 2NaCl + Na_2CO_3 + 2H_2O \text{ *}$$
$$Cl \cdot COO \cdot CCl_3 + 8NaOH = 4NaCl + 2Na_2CO_3 + 4H_2O,$$
$$CNCl + 2NaOH = NaCl + NaCNO + H_2O.$$

Продукты реакции (за исключением части водяных паров) удерживаются хемосорбентом.

Ко второй группе гидролизирующихся отравляющих веществ принадлежат эфиры кислот и т. п.

Метиловый эфир циануугольной кислоты $CN \cdot COOCH_3$:

$$CN \cdot COO \cdot CH_3 + 3NaOH = CH_3OH + NaCN.$$

Этиловый эфир иодоуксусной кислоты $CH_2J \cdot COO \cdot C_2H_5$:

$$CH_2J \cdot COO \cdot C_2H_5 + 2NaOH = C_2H_5OH + NaJ + CH_2(OH)COONa.$$

---

* Для упрощения реакции пишутся с едким натром; аналогичным образом они могут быть написаны и для гидрата окиси кальция.

В приведенных примерах часть продуктов гидролиза переходит в твердые соли (NaCN, NaJ, $CH_2(OH)COONa$); спирты не связываются хемосорбентом и остаются в воздухе, потребляемом для дыхания (если за слоем хемосорбента не находится другой сорбент, например уголь). В тех малых концентрациях, в которых они могут встретиться на практике (несколько миллиграммов в литре), они безвредны.

В качестве примеров третьей группы отравляющих веществ мы приведем реакции гидролиза дихлорметилового эфира хлоругольной кислоты $Cl \cdot COO \cdot CHCl_2$ и метилдихлорарсина CH_3AsCl_2.

$$Cl \cdot COO \cdot CHCl_2 + H_2O = 3HCl + CO_2 + CO\ ^*.$$

Продукты гидролиза HCl и CO_2 реагируют с основным хемосорбентом; окись углерода должна быть задержана специальным сорбентом.

$$CH_3AsCl_2 + 2NaOH = CH_3AsO + 2NaCl + H_2O.$$

Окись метиларсина CH_3AsO сильно токсична и не сорбируется основным хемосорбентом.

II. Кислые хемосорбенты сорбируют основные газы и пары, аммиак, амины и т. п. Так в случае пемзы, пропитанной какой-либо кислотой (например H_2SO_4), при действии аммиака происходит образование соли:

$$H_2SO_4 + 2NH_3 = (NH_4)_2SO_4.$$

Сернокислый аммоний частично получается в виде дыма и должен быть удержан специальным фильтром. Кислые хемосорбенты редко применяются на практике, так как основные отравляющие вещества (аммиак, амины) хорошо сорбируются силикагелем. Кроме того кислоты быстро разъедают стенки металлической коробки противогаза.

III. Окисляющие хемосорбенты обычно содержат окислитель в виде добавки к основному или кислому сорбенту. В качестве окислителя в основных сорбентах применяются хлорная известь или перманганат натрия.

Так хлорная известь энергично реагирует с $\beta - \beta'$-дихлордиэтилсульфидом (ипритом) одновременно хлорирующим и окисляющим образом; при этом получаются нетоксичные продукты. Реакция между ипритом и хлорной известью еще не выяснена в полной мере. Аналогичным окисляющим действием обладает и перманганат натрия. Так β-хлорвинилдихлорарсин (льюисит *А*) окисляется в хлорвиниларсоновую кислоту

$$(Cl \cdot CH = CH) \cdot AsO(OH)_2$$

с образованием хлороводорода. Эти продукты реакции удерживаются основным хемосорбентом. Также 10-хлоро-5, 10-дигидрофенарсазин (адамсит) окисляется в фенарсазиновую кислоту, образующую соль со щелочью основного сорбента.

В качестве окислителя в кислой среде применяется пятиокись иода, которая растворяется в концентрированной серной кислоте, и полученным раствором пропитывается пемза. Полученный сорбент окисляет окись углерода до углекислого газа по реакции:

$$J_2O_5 + 5CO = J_2 + 5CO_2.$$

* Либерман, Химия и технология отравляющих веществ, 1931, стр. 161.

Окись ртути действует аналогичным образом:

$$HgO + CO = Hg + CO_2.$$

На практике первая реакция применяется теперь только для аналитических целей. Несколько лет тому назад делались попытки применения сорбента, содержащего J_2O_5 в качестве поглотителя для окиси углерода*, но в настоящее время эта задача разрешена другим путем — окислением окиси углерода кислородом воздуха при обыкновенной температуре в присутствии катализатора (смесь 60% MnO_2 и 40% CuO).

IV. Как пример последнего типа хемосорбентов мы приводим купрамит, представляющий собой сернокислую медь, осажденную на пемзе. Купрамит предназначен для сорбции аммиака, с которым сернокислая медь дает комлексное соединение — тетроаммиакат меди:

$$CuSO_4 + 4NH_3 = Cu(NH_3)_4SO_4.$$

Свойства этого сорбента мы рассмотрим более детально в § 135.

132. Натронная известь как сорбент для военных и технических целей. Как сорбент натронная известь должна обладать значительной динамической активностью и большой статической емкостью. Помимо достаточной механической прочности зерен, вещества, входящие в их состав, должны быть стойкими в химическом смысле и не изменяться при хранении. При действии влажного воздуха в процессе работы противогаза натронная известь не должна быть слишком гигроскопичной, так как поглощение большого количества влаги ведет к расплыванию и слипанию зерен и вызывает значительное увеличение сопротивления для дыхания.

В качестве исходных материалов для получения натронной извести, пригодной для военных целей, применяются гашеная известь (гидрат окиси кальция), едкий натр, перманганат натрия, цемент и кизельгур**.

Известь должна иметь высокое содержание кальция и быть вполне гидратированной („погашенной“). Известь с избытком непрореагировавшей окиси кальция дает конечный продукт с недостаточной твердостью. Присутствие магния повышает твердость натронной извести, но уменьшает ее химическую активность. Примесь карбоната также отрицательным образом отражается на качестве конечного продукта. Достаточно удовлетворительные результаты получаются при применении извести, содержащей не более 4% углекислоты и 5% окислов магния, алюминия и железа***. Гашеная известь должна быть в виде достаточно мелкого порошка, и не более 4% его должны задерживаться при просеивании сквозь сито со 100 нитками в дюйме (Лемб, Вильсон и Чаней [522]).

По опытам Лемба, Вильсона и Чанея не все образцы кизельгура одинаково пригодны для получения хорошей натронной извести; лучшие результаты дают более пористые продукты с кажущимся удельным весом не более 0,3 и не содержащие органических веществ. Также все стандартные сорта портландского цемента дают удовлетворительные результаты.

Остальные ингредиенты — едкий натр и перманганат натрия — должны быть достаточно чисты и не содержать: первый — примеси хлористого нат-

---

* Guillemard et Lührmann [527].

** О свойствах и составе кизельгура см. стр. 335.

*** В совокупности.

рия, а второй — более чем заметных количеств хлоридов, хлоратов и сульфатов.

Американский способ приготовления натронной извести, содержавшей перманганат натрия, заключался в следующем: сухие ингредиенты за исключением перманганата смешивались с раствором едкого натра и небольшим количеством воды для получения пластичной массы и тщательно перемешивались. Количество прибавляемой воды являлось чрезвычайно важным для качества конечного продукта. Недостаток воды приводил к мало пластичной массе, затруднявшей смешение ингредиентов, напротив, избыток воды вызывал тенденцию массы сделаться жидкой, что резко уменьшало пористость и твердость конечного продукта. Лемб, Вильсон и Чаней подчеркивают исключительную важность этой операции, в основном определяющую качество натронной извести.

Состав влажной смеси был таков:

Гидрата окиси кальция	45%
Цемента	14%
Кизельгура	6%
Едкого натра	1%
Воды	около 33%

После смешения масса выкладывалась на лотки с сетчатым дном и оставлялась на 2—3 дня в помещении с нормальной температурой и тщательно контролируемой влажностью воздуха. Далее следовала сушка продукта при умеренной температуре, в результате которой содержание воды в массе снижалось примерно до 8%. По окончании высушивания продукт дробился и подвергался рассеву. Фракция зерен, задержанная между ситами с 8 и 14 нитками в дюйме, подвергалась опрыскиванию раствором перманганата натрия, сообщавшего зернам нормальную влажность. После опрыскивания зерна натронной извести содержали около 3% перманганата натрия и около 13% влаги.

В дальнейшем были изучены функции отдельных ингредиентов натронной извести, полученной по описанному методу.

1. *Гидрат окиси кальция* является основой хемосорбционных свойств натронной извести, составляя более 50% от ее веса.

2. *Цемент* имеет назначение увеличить прочность (твердость) зерен натронной извести. Введение одного цемента без кизельгура приводит к снижению активности натронной извести, повидимому за счет уменьшения ее пористости. Прибавление нескольких процентов пористого продукта кизельгура в известной степени компенсирует отрицательную роль цемента, однако все же динамическая активность натронной извести остается меньшей, чем при отсутствии цемента и кизельгура. Важный для практики выигрыш в твердости не позволяет отказаться от применения перечисленных связывающих материалов (цемент, кизельгур).

3. *Кизельгур* вводится для увеличения пористости натронной извести. Кроме этого он играет роль связывающего материала, частично реагируя с едким натром с образованием силиката натрия. Действительно введение кизельгура без цемента в состав натронной извести увеличивает прочность зерен, однако не в такой степени, как это необходимо на практике. Мы еще встретимся с этим явлением при обсуждении результатов работы Вильсона (см. § 133).

4. *Едкий натр* играет двоякую роль в натронной извести. Во-первых, присутствие небольшого количества сильной щелочи увеличивает динамическую активность натронной извести, так как едкий натр лучше сорбирует газы в малых концентрациях (в работающем слое сорбента), чем гидрат окиси кальция. Механизм этого эффекта повидимому заключается в том, что поверхность столь влажного продукта, как натронная известь, покрыта тонким слоем воды, в котором в присутствии едкого натра имеется относительно большая концентрация гидроксильных ионов, сильно повышающая скорость сорбции кислого газа, приходящего в соприкосновение с поверхностью.

В процессе приготовления, а также применения едкий натр реагирует с углекислотой из воздуха, превращаясь в карбонат. Однако в достаточно влажном продукте происходит обменная реакция с образованием карбоната кальция

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2NaOH + CaCO_3,$$

и едкий натр вновь регенерируется. Аналогичная реакция будет происходить и с натровыми солями других кислот, для которых кальциевые соли плохо растворимы.

Значительное повышение концентрации едкого натра приводит к увеличению гигроскопичности продукта и к сильному снижению его динамической активности. Вероятно в этом случае поры сорбента заполняются концентрированным раствором едкого натра, и таким образом уменьшается величина реагирующей поверхности.

Вторая функция едкого натра, по причине его гигроскопичности, заключается в поддержании достаточной влажности натронной извести. Едкий натр, растворенный в поверхностной пленке, понижает упругость пара над натронной известью и препятствует ее обезвоживанию. Избыток едкого натра в составе натронной извести (против оптимального состава) приводит к обратному процессу: сорбент поглощает влагу из воздуха, его зерна слипаются и расплываются, вызывая тем самым, помимо понижения динамической активности, увеличение сопротивления слоя натронной извести для дыхания.

Если натронная известь не содержит перманганата, то оптимальное содержание едкого натра составляет 4%. В присутствии 3% перманганата натрия содержание NaOH снижается до 1%. Это уменьшение количества едкого натра в составе натронной извести вызывается следующими обстоятельствами:

а. Малое содержание щелочи облегчает высушивание массы перед дроблением до небольшого содержания влаги (8%), которое повышается после опрыскивания раствором перманганата до нормального (13%), не требуя вторичной сушки.

б. Перманганат натрия гигроскопичен, так что 3% перманганата примерно заменяют функцию 3% едкого натра в отношении поддерживания нормальной влажности в натронной извести.

в. При содержании едкого натра более 1% перманганат приобретает заметную тенденцию восстанавливаться в манганат, обладающий меньшей окислительной способностью.

г. При восстановлении перманганата до двуокиси марганца, в процессе работы натронной извести, освобождается эквивалентное количество едкого

натра, компенсирующее потерю перманганата. Схематически можно изобразить:

$$4NaMnO_4 + 2H_2O = 4MnO_2 + 4NaOH + 6O,$$

причем кислород реагирует с восстановителем.

5. *Вода.* Влажность натронной извести играет исключительно важную роль во всех этапах производства сорбента и весьма сильно отражается на динамической активности конечного продукта. Мы уже выше обсудили влияние количества воды при замешивании ингредиентов хемосорбента. Условия высушивания массы на лотках, сопровождающиеся потерей 10% влаги, имеют весьма большое влияние на структуру сорбента. Если применяется форсированное подсушивание массы в течение одного дня после замеса, то получается продукт с малой твердостью зерен. Более медленная потеря влаги в течение 2—3 дней придает зернам нормальную пористость и большую твердость. Возможно, что за короткое время сушки не успевает произойти полное затвердевание цемента. Однако тот же эффект наблюдается и при отсутствии цемента в составе натронной извести.

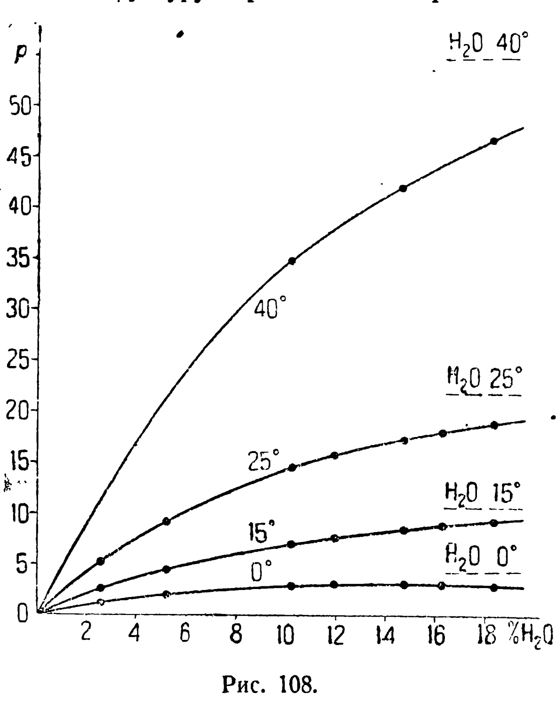


Рис. 108.

Быстрое высушивание продукта, содержащего достаточное количество воды, приводит к разрушению структуры материала и сильно понижает твердость зерен. При высушивании натронной извести повидимому происходит сужение наружных пор по причине значительной потери влаги наружными слоями. Поэтому зерна сорбента, формованные перед высушиванием, дают мало активный продукт. Только после дробления высушенного материала, когда зерна имеют свежую поверхность, получается сорбент с нормальной активностью. На рис. 108 приведен график, выражающий зависимость упругости водяных паров над зернами натронной извести от ее влажности при различных температурах. На оси ординат отложено давление водяного пара в *мм* ртутного столба, на оси абсцисс — влажность натронной извести в процентах. Пунктирными линиями показаны упругости насыщенных паров воды при температурах опытов.

Кривые указывают на значительное возрастание упругости водяных паров над натронной известью по мере увеличения влажности сорбента. При повышении температуры давление пара резко возрастает, несколько в большей степени, чем упругости насыщенных паров. Кривые для относительной влажности весьма близки для всех температур. К обсуждению этого вопроса мы еще вернемся в § 134.

Приведенный график имеет важное практическое значение, позволяя регулировать процесс высушивания сорбента. В самом деле, если в помещении (например сушилке) поддерживать определенную влажность, то натронная известь будет отдавать влагу до тех пор, пока упругость водяного пара над ней не сравняется с упругостью паров в помещении. Имея график, изображенный на рис. 108, легко варьировать условия высушивания, его скорость и т. п., следя за влажностью воздуха и температурой сушилки.

6. *Перманганат натрия.* Функция перманганата заключается в окислении некоторых газов, например арсинов, которые плохо сорбируются углем и натронной известью, не содержащей окислителя. Была исследована применимость пяти марганцевокислых солей различных металлов. Среди них наиболее легко доступные и стабильные перманганаты калия и бария оказались недостаточно активными по окисляющему действию и по причине малой растворимости кристаллизовались на поверхности натронной извести, забивая ее поры. Динамическая активность натронной извести по кислым газам значительно понижалась после ее опрыскивания растворами этих солей. Перманганаты магния и кальция дали несколько лучшие результаты, чем перманганат натрия, но оказались малоустойчивыми. Поэтому был применен перманганат натрия, который привел к весьма удовлетворительным результатам в том случае, если он был достаточно чист. В состав гранул натронной извести возможно вводить до 5—6% перманганата натрия, но обычно ограничиваются 3%.

Мы описали метод приготовления и состав натронной извести, применяемой для военных целей. Техника предъявляет значительно отличные требования к натронной извести как сорбенту. Так концентрации ядовитых газов, встречающихся в химических производствах, значительно выше тех, которые имеют значение для военного дела. Поэтому необходимо повысить динамическую активность натронной извести хотя бы с некоторым ущербом для твердости ее зерен. Это дает возможность применять маленькие компактные противогазовые коробки, не затрудняющие работающих, легко сменяемые в случае надобности. В применении окислителя обычно не бывает надобности, а в случае необходимости применяют специальные более мощные окисляющие сорбенты.

В результате специального исследования был выработан состав натронной извести для технических целей, не содержавший цемента, кизельгура и перманганата. Продукт содержал 4% едкого натра и 12% воды; остальное приходилось на долю гидрата окиси и кальция *. При достаточной твердости сорбент обладал значительно большой динамической активностью по сравнению с приготовляемым для военных целей. В следующем параграфе детально излагается это исследование и сравниваются динамические активности различных образцов натронной извести (см. табл. 134). Иногда приготовляют натронную известь из гидрата окиси кальция и едкого натра с введением кизельгура для увеличения прочности зерен.

Особый тип натронной извести применяется в технике для сорбции углекислоты в изолирующих противогазах. От этого хемосорбента требуется максимальная динамическая активность только по углекислоте при относительно большой ее концентрации 2%. Исследование Вильсона (см. стр. 353) установило, что для этой цели хорошо применима только что

* Метод приготовления идентичен с изложенным выше.

описанная техническая натронная известь, но с большим содержанием влаги (от 16 до 18%). Значительная влажность продукта способствует быстрому течению обменной реакции между образующимся карбонатом натрия и гидратом окиси и кальция, т. е. регенерации вещества (NaOH), наиболее активного в химическом смысле. При производстве столь влажного продукта Лемб, Вильсон и Чаней [522] советуют сушить массу после смешения до нормальной влажности (10—12%), лучше в вакууме во избежание сорбции углекислого газа из воздуха, и после дробления доводить содержание воды в зернах до 16—18% путем опрыскивания продукта вычисленным количеством воды. Применение даже малых количеств связывающего материала (например цемента) при фабрикации натронной извести приводит к значительному понижению ее активности по углекислому газу.

133. Состав натронной извести и ее сорбционные свойства. Сорбционные свойства натронной извести, и в первую очередь ее динамическая активность, зависят как от состава, так и метода ее приготовления. Вильсон [524] изучил зависимость динамической активности натронной извести по различным газам от содержания в ней влаги и едкого натра, избрав стандартный метод ее приготовления, изложенный в предыдущем параграфе. В состав исследованной натронной извести входили переменные количества едкого натра, окиси кальция и воды. Таким образом сорбент представлял собой техническую натронную известь.

Для ее получения сухие инградиенты смешивались с раствором едкого натра и водой, взятой в таком количестве, чтобы смесь при тщательном перемешивании не имела тенденции стать жидкой. Последнее обстоятельство являлось весьма важным для получения продукта с достаточной твердостью. После перемешивания масса перекладывалась в лотки с сетчатым дном и оставлялась на 3 дня в помещении с нормальными температурой и влажностью. По истечении этого времени убыль в весе массы за счет высушивания составляла около 10%. В дальнейшем продукт высушивался в течение 12 час. в определенных и тщательно контролируемых условиях, измельчался и просеивался сквозь сита. Фракция зерен, задержанная между ситами № 8 и № 14, поступала на исследование. Путем изменения соотношения компонентов смеси и условий высушивания был получен ряд сорбентов с различным содержанием воды и едкого натра.

Для полученных образцов натронной извести различного состава исследовалась динамическая активность по сернистому газу, фосгену, дифосгену, хлору и углекислому газу при $t = 20°$. Условия опытов приведены в табл. 131.

Для всех газов, кроме углекислого газа, динамическая активность выражалась в минутах. По углекислому газу характеризовалось качество натронной извести как сорбента для CO_2 в изолирующих противогазах *. Поэтому вычислялось весовое количество углекислого газа в граммах, сорбированное слоем до момента нарастания концентрации CO_2 за слоем до 50% от первоначальной ($C_1 = 0{,}5C_0$), и делилось на вес слоя. Полученное число показывало количество граммов CO_2, сорбированное в среднем 1 г натронной извести $\left(\text{обозначение } g \ \frac{\text{г } CO_2}{\text{г сорбента}}\right)$. Заметим, что отнесение количества

* За истечение времени защитного действия считался момент нарастания концентрации газа за слоем сорбента до 1% от первоначальной ($C_1 = 0{,}01C_0$).

Таблица 131

Название газа или пара	Химическая формула	Концентрация $C_0 \frac{мМ}{л}$	Концентрация Объемные %	Длина слоя L см	Скорость воздуха v $\frac{л}{мин. см^2}$	Относ. влажность воздуха в %
Сернистый газ . . .	SO_2	$4,47 \cdot 10^{-2}$	0,1	10	0,5	50
Фосген	$COCl_2$	0,447	1,0	10	0,5	50
Дифосген	$Cl \cdot COO \cdot CCl_3$	$4,47 \cdot 10^{-2}$	0,1	10	0,5	50
Хлор	Cl_2	$4,47 \cdot 10^{-2}$	0,1	10	0,5	50
Углекислый газ . . .	CO_2	0,894	2,0	15	0,5	65

газа, сорбированного слоем до момента проскока, к объему или массе слоя не имеет физического смысла, ибо защитное действие не является прямо пропорциональным длине, а следовательно объему и массе слоя. При стандартных условиях опыта величина g прямо пропорциональна времени защитного действия; в таком виде мы и будем ее понимать в дальнейшем *. Результаты опытов приведены в табл 132 (за исключением опытов с CO_2)

Таблица 132

№ сорбента	Состав в % NaOH	Состав в % H_2O	Θ мин.** SO_2	Θ мин.** $COCl_2$	Θ мин.** $Cl \cdot COO \cdot CCl_3$	Θ мин.** Cl_2	Твердость в %
1	1	6,78	34	31	215	32	58,2
2	2	7,76	43	31	213	40	69,4
3	3	9,64	52	31	224	44	63,0
4	4	10,42	58	31	237	65	80,0
5	5	15,20	60	27	185	62	87,8
6	6	8,34	46	30	189	57	96,0
7	8	12,98	65	34	145	—	82,0
8	10	6,43	41	29	180	72	78,0
9	12	12,94	51	27	124	83	82,0
10	15	8,10	27	27	172	100	76,2
11	5	11,22	56	34	200	60	84,4
12	1	9,84	44	30	207	36	37,4
13	2	13,41	61	38	207	29	57,4
14	4	13,18	68	38	207	45	—
15	4	4,56	33	28	202	37	86,1
16	4	7,97	43	33	228	51	37,6
17	4	11,22	59	35	242	—	—
18	8	16,34	55	25	122	55	84,3
19	5	19,80	46	22	134	27	90,6
20	2,5	12,60	66	37	212	31	81,8

* Т. е. как время защитного действия, выраженное в некоторых относительных единицах ($C_1 = 0,5\ C_0$).

** См примечание на стр. 349.

На рис. 109—113 изображены графически результаты опытов для каждого из исследованных газов. Для этой цели Вильсон применил весьма наглядный графический метод. Если на оси ординат графика откладывать содержание воды в натронной извести в процентах, а на оси абсцисс — содержание едкого натра, то каждой точке плоскости будет соответствовать определен-

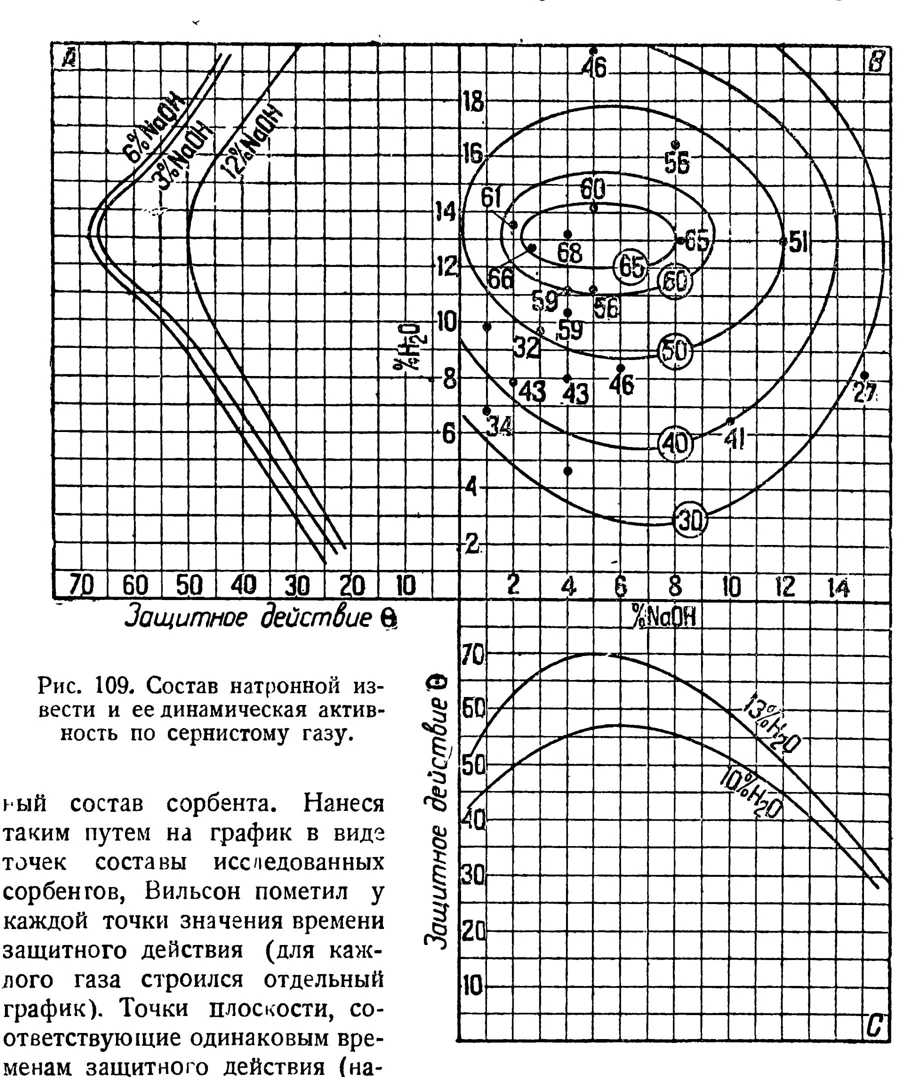


Рис. 109. Состав натронной извести и ее динамическая активность по сернистому газу.

ный состав сорбента. Нанеся таким путем на график в виде точек составы исследованных сорбентов, Вильсон пометил у каждой точки значения времени защитного действия (для каждого газа строился отдельный график). Точки плоскости, соответствующие одинаковым временам защитного действия (например для SO_2 — 30, 40, 50, 60 и 65 мин.) были соединены между собой; для проведения этих линий пришлось воспользоваться интраполяцией между соседними экспериментальными точками. В результате этого построения на плоскости графика были выделены области (см. для примера рис 109), каждой точке которых соответствовало защитное действие большее, чем для пограничной линии. Мы проанализируем более детально эти графики при обсуждении опытных данных для каждого из исследованных газов.

1. Опыты сорбции сернистого газа. Результаты опытов изображены графически на рис. 109. Согласно графику *В* рис. 109 оптимальный состав натронной извести, имеющей время защитного действия более чем 65 мин., отвечает содержанию воды от 12,5 до 14% и едкого натра от 3 до 8,5%. Пересекая семейство кривых графика *В* прямой, параллельной одной из

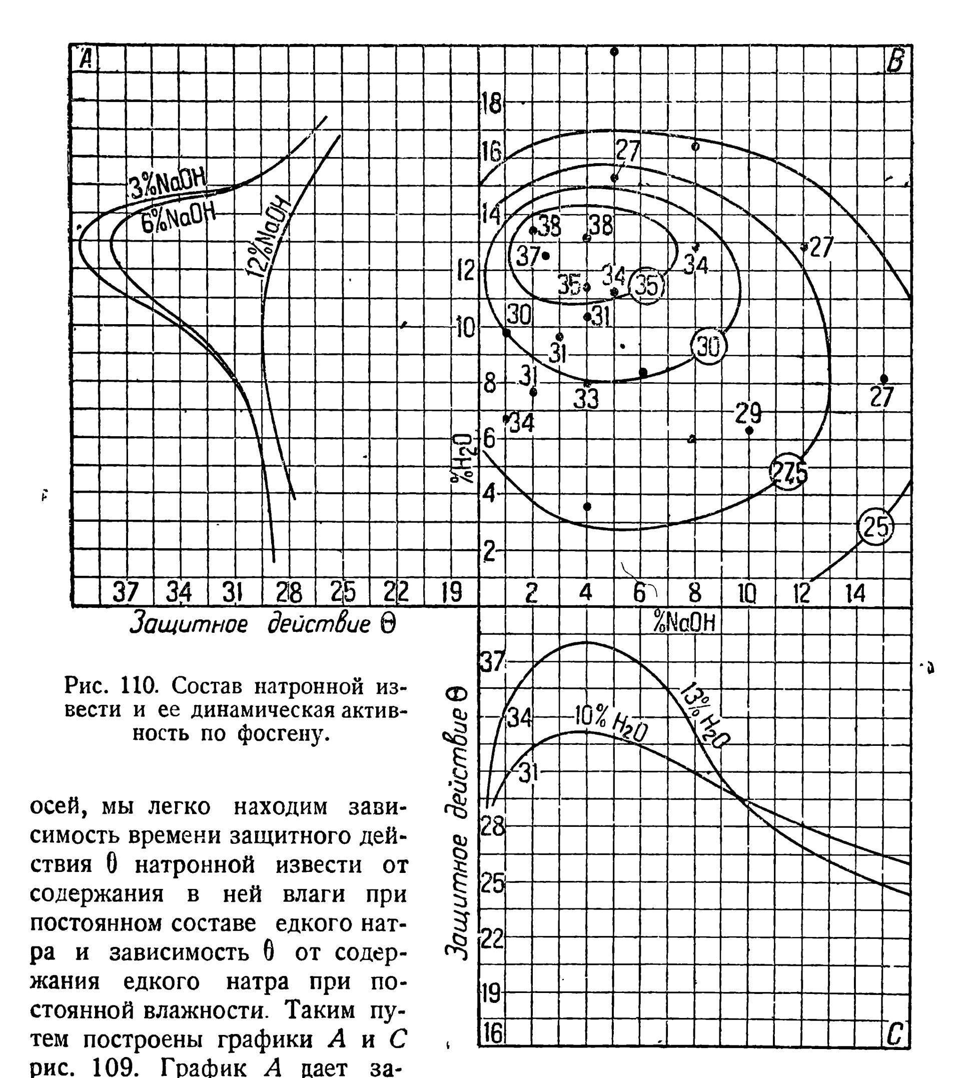


Рис. 110. Состав натронной извести и ее динамическая активность по фосгену.

осей, мы легко находим зависимость времени защитного действия θ натронной извести от содержания в ней влаги при постоянном составе едкого натра и зависимость θ от содержания едкого натра при постоянной влажности. Таким путем построены графики *А* и *С* рис. 109. График *А* дает зависимость θ от влажности при постоянном содержании едкого натра, равном 3, 6 или 12%; на графике *С* изображена зависимость θ от содержания едкого натра при постоянной влажности 10 и 13%. Графики *А* и *С* указывают на значительное уменьшение времени защитного действия при отклонении состава натронной извести от оптимального.

2. Опыты сорбции фосгена. Графики для фосгена совершенно аналогичны графикам для SO_2. Оптимальному времени защитного действия, большему 35 мин., отвечает состав натронной извести: воды от 11,5 до 13,5%,

едкого натра от 1,5 до 6,5%. График *А* рис. 110 указывает на более резкое изменение времени защитного действия натронной извести по фосгену при изменении содержания влаги, чем для сернистого газа. Аналогичную картину мы имеем и для графика *С*.

3. Опыты сорбции углекислого газа. Качественная сторона картины сорбции углекислого газа в зависимости от содержания воды и едкого натра в натронной извести та же, что для сернистого газа и фосгена (рис. 111). Оптимальному времени защитного действия отвечает состав сорбента: воды от 16 до 20% и едкого натра от 3,5 до 6%. Время защитного действия резко изменяется при отклонениях в содержании воды и щелочи от оптимального (см. графики *А* и *С*, рис. 111).

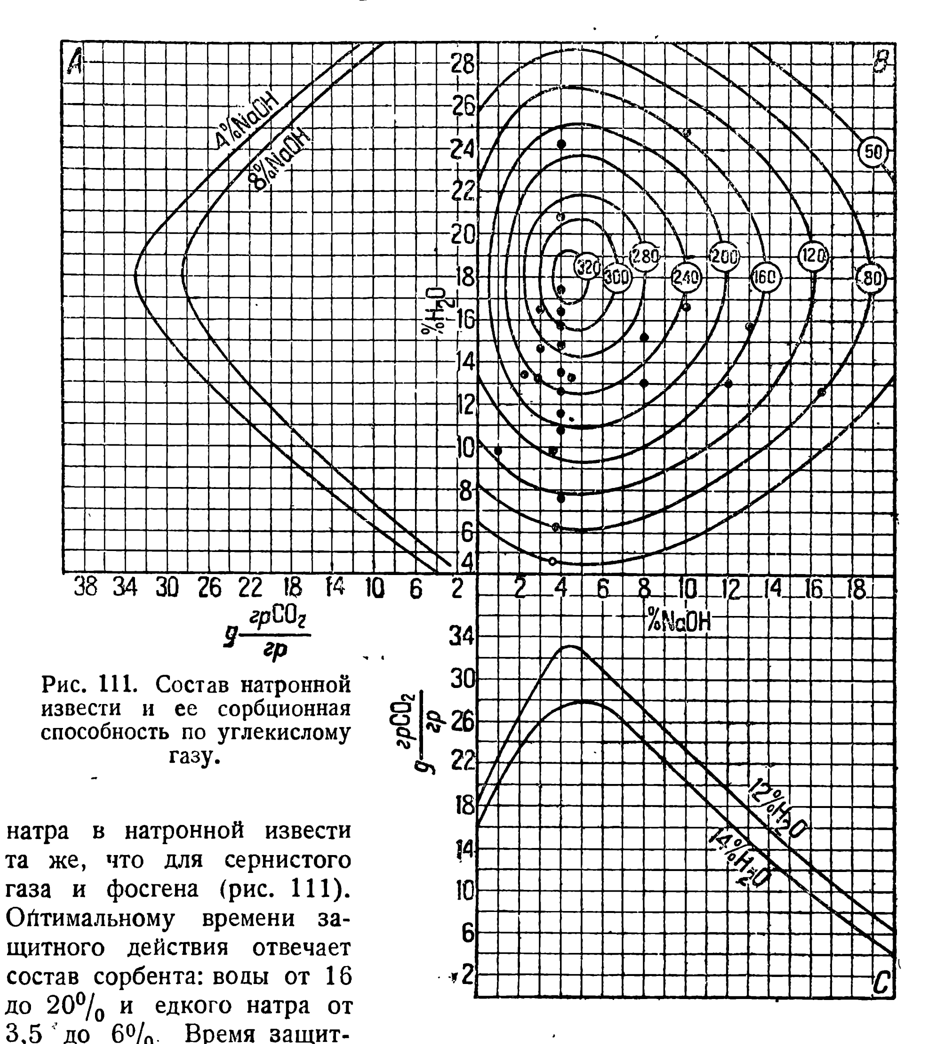


Рис. 111. Состав натронной извести и ее сорбционная способность по углекислому газу.

4. Опыты сорбции дифосгена. На первый взгляд картина сорбции дифосгена образцами натронной извести различного состава (рис. 112, график *В*) кажется сильно отличной от наблюдавшейся для весьма сходного газа фосгена (рис. 110) и именно в смысле зависимости времени защитного действия от влажности натронной извести. Для фосгена мы имели резкое изменение динамической активности сорбента при изменении

влажности (график *А* рис. 110), для дифосгена влажность натронной извести относительно мало влияет на ее динамическую активность (график *А*, рис. 112). По Вильсону это расхождение объясняется различными условиями испытания: динамическая активность по фосгену определялась для относительно больших концентраций (1%), и изменение содержания воды в натронной извести за время опыта в 25—35 мин. (см. табл. 132),

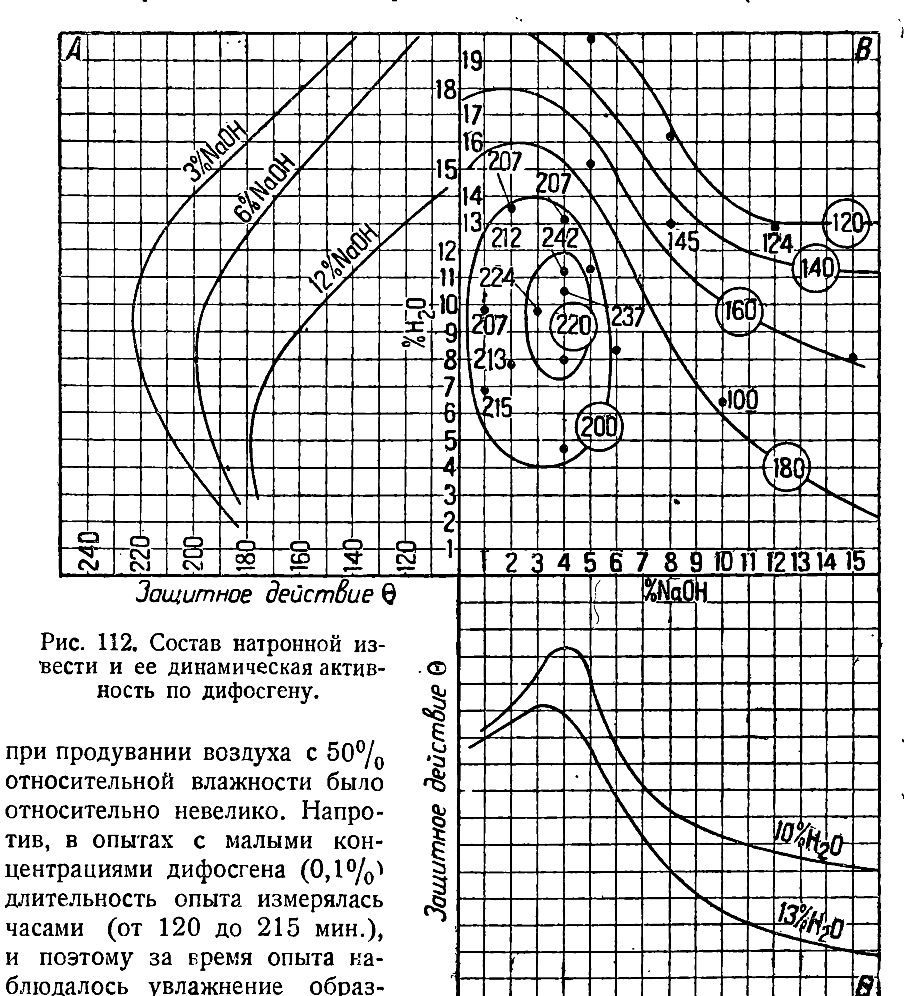


Рис. 112. Состав натронной извести и ее динамическая активность по дифосгену.

при продувании воздуха с 50% относительной влажности было относительно невелико. Напротив, в опытах с малыми концентрациями дифосгена (0,1%) длительность опыта измерялась часами (от 120 до 215 мин.), и поэтому за время опыта наблюдалось увлажнение образцов натронной извести с малой влажностью за счет воды, содержавшейся в воздухе и подсушивание сорбентов со значительной влажностью. Эта причина и привела к более расплывчатому максимуму кривых графика *А* на рис. 112 и вызвала отличие в форме семейства кривых графика *В* по сравнению с другими исследованными газами.

Согласно графику *В* рис. 112 находим оптимальное содержание щелочи и начальную влажность натронной извести, отвечающие времени защитного действия, большему 220 мин. воды от 8 до 11% и едкого натра от 3 до 4,5%.

5. Опыты сорбции хлора. В случае сорбции хлора мы имеем резко отличную картину, выражающую зависимость динамической активности натронной извести от ее состава (рис. 113). В отличие от других исследованных газов кривые одинаковой динамической активности на графике *B* не являются замкнутыми в изученных интервалах состава натронной извести. Согласно графику *C* возрастание содержания едкого натра приводит к уве-

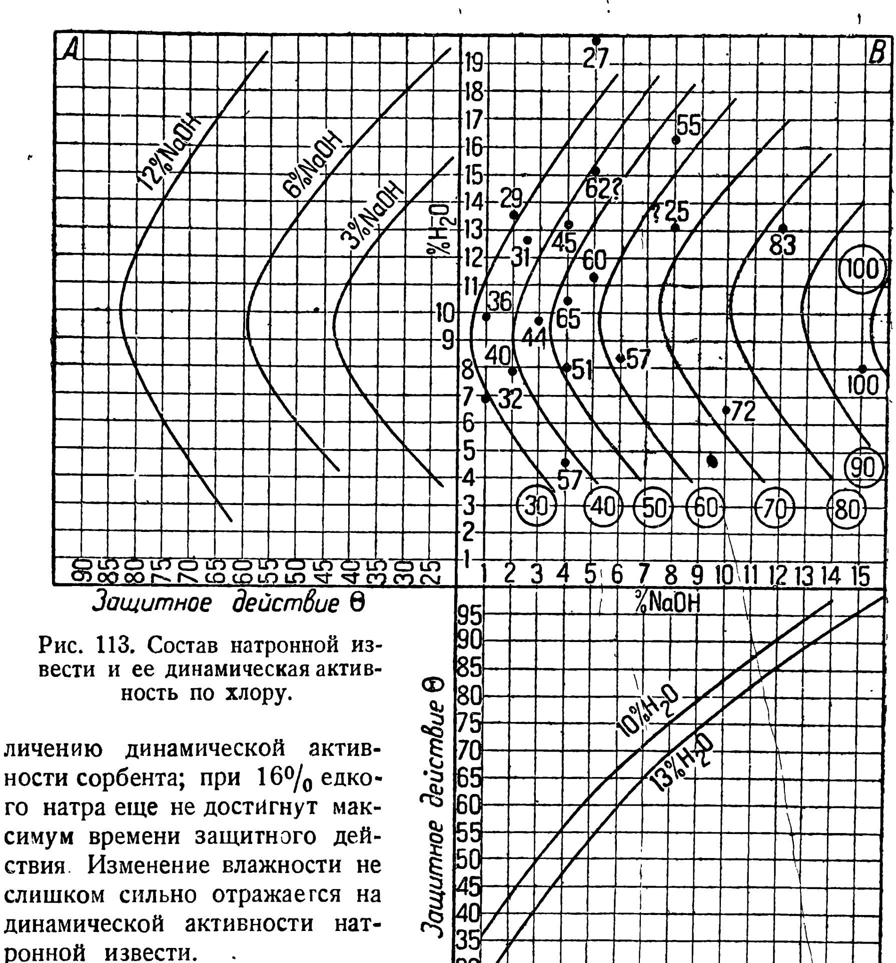


Рис. 113. Состав натронной извести и ее динамическая активность по хлору.

личению динамической активности сорбента; при 16% едкого натра еще не достигнут максимум времени защитного действия. Изменение влажности не слишком сильно отражается на динамической активности натронной извести.

Весьма вероятно, что этот эффект объясняется относительно меньшей устойчивостью хлорноватистокислого кальция по сравнению с натровой солью при той относительно высокой температуре, которая развивается в процессе сорбции на поверхностях сорбента за счет теплового эффекта реакции. Так как образцы натронной извести с содержанием едкого натра более 10% обладают заметной способностью расплываться в процессе работы за счет их значительной гигроскопичности, то оптимальным практическим составом натронной извести как сорбента для хлора будет являться содержание едкого натра от 8 до 10% и воды от 8 до 12%.

Таблица 133

Газ	Оптимальный состав в %	
	H_2O	NaOH
Сернистый газ	12,5—14	3—8,5
Фосген	11,5—13,5	1,5—6,5
Углекислый газ	16—20	3,5—6
Дифосген	8—11	3—4,5
Хлор	8—12	8—10

В заключение мы сравним оптимальные составы натронной извести, отвечающие наибольшей динамической активности в отношении исследованных газов (табл. 133). По данным таблицы мы легко получаем оптимальный состав сорбента для комплекса изученных газов: воды от 10 до 12% и едкого натра от 3 до 6%. Необходимо заметить, что эти цифры соответствуют натронной извести с указанным выше составом и методом приготовления. Изменение способа получения и введение новых ингредиентов в состав поглотителя (например перманганата кизельгура, цемента) приводит к другим значениям оптимального состава*.

В табл. 134 приведено сравнительное исследование динамической активности различных образцов натронной извести по фосгену, дифосгену, хлористому циану, сернистому газу, хлору и углекислому газу при 20°. Условия динамических опытов приведены в табл. 131, значения концентрации, скорости воздуха и т. п. для хлористого циана те же, как и для дифосгена. Препараты натронной извести 1—5 представляют собой торговые продукты, характеризующиеся большим содержанием едкого натра, препарат 6—образец натронной извести, применяемой для военных целей,

Таблица 134

№ сорбента	Состав в %		Значения времени защ. действия**						$g\frac{г\ CO_2}{г\ сорб.}$
	H_2O	NaOH	$COCl_2$	$ClCOOCCl_3$	CNCl	SO_2	Cl_2	CO_2	
1	14,8	41,5	15	98	5	19	41	17	0,029
2	1,2	21,0	4	24	0	15	14	14	0,024
3	14,4	43,4	17	86	8	23	44	34	0,063
4	2,1	40,8	6	35	0	13	18	12	0,020
5	11,7	39,9	13	70	5	20	35	26	0,041
6	11,5	1,0	25	130	3	24	30	15	0,033
7	12,0	5,0	36	230	30	65	62	70	0,240
8	17,6	4,0	26	165	20	52	43	110	0,320

* По Вильсону способ приготовления натронной извести более отзывается на ее динамической активности, чем изменения в составе.

** См. примечание на стр. 349.

7 — препарат, полученный Вильсоном, с оптимальным содержанием воды и щелочи и 8 — специальная натронная известь для сорбции CO_2 (для изолирующих противогазов и аналитических целей). В табл. 134 приведено также содержание воды и щелочи в исследованных сорбентах (Вильсон[524]).

Из таблицы следует, что торговые препараты натронной извести, обладающие большим содержанием едкого натра (20—40%), имеют относительно малое время защитного действия по сравнению с образцами 7 и 8, состав которых являлся оптимальным согласно исследованиям Вильсона. Натронная известь 6, применяемая для военных целей, содержит в своем составе помимо извести и едкого натра цемент, кизельгур и перманганат. Содержание едкого натра в ней понижено против оптимального, присутствие перманганата, как показывают опыты, также приводит к некоторому снижению динамической активности в отношении гидролизирующихся и кислых газов. В результате образец 6 имеет примерно в 2 раза меньшую динамическую активность (по хлорциану в 10 раз меньшую), чем натронная известь Вильсона. Препарат 8 имеет оптимальный состав для сорбции углекислого газа (см. график В, рис. 111) и резко выделяется среди других сорбентов по своей динамической активности по углекислому газу.

134. Состав натронной извести и ее физические свойства. В этом параграфе мы рассмотрим зависимость распыляемости (твердости) натронной извести и упругости водяных паров над ней от содержания воды и едкого натра.

Для измерения распыляемости натронной извести Вильсон[524]) помещал навеску в 50 г сорбента, задержанную при рассеве между ситами в 8 и 14 ниток в дюйме, вместе с 30 стальными шарами с диаметром в $^3/_8$ дюйма в сосуд, перетряхиваемый в течение 30 мин. специальной машиной*.

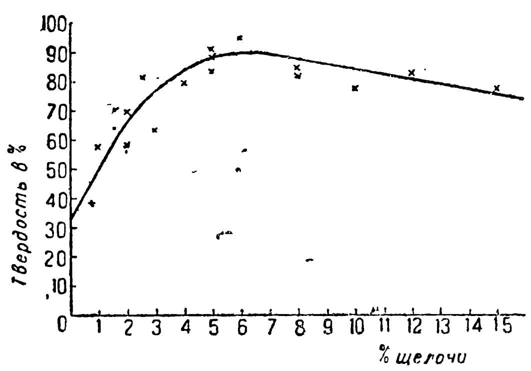


Рис. 114.

Вес зерен, оставшихся при отсеве от пыли сквозь сито в 20 ниток в дюйме, выраженный в процентах от первоначальной навески сорбента, характеризовал распыляемость (твердость) зерен. Результаты опытов с образцами натронной извести различного состава приведены в табл. 132 и изображены графически на рис. 114. На оси ординат графика отложена распыляемость в процентах, на оси абсцисс — содержание едкого натра также в процентах. При построении графика влажность сорбентов не принималась во внимание. Несмотря на это экспериментальные точки, за исключением двух резко отклоняющихся, лежат не слишком далеко от средней кривой, проведенной по опытным точкам. Это показывает, что содержание влаги не слишком сильно влияет на распыляемость зерен**.

---

* Rotap shaking machine.

** При содержании влаги более 16% наблюдается уменьшение распыляемости за счет слипания мелких зерен при отсеве пыли сквозь сито в 20 ниток в дюйме.

Кривая рис. 114 указывает на значительное возрастание твердости зерен по мере увеличения содержания едкого натра до 5—7%; в дальнейшем твердость зерен (вернее их распыляемость) несколько более медленно убывает. Увеличение твердости вероятно обязано реакции между едким натром и кремнекислотой, присутствующей в извести, с образованием силиката натрия. Действительно, известь с относительно большим содержанием кремнекислоты (точнее двуокиси кремния) дает более твердый продукт. С другой стороны, прибавление силиката натрия в смесь, служащую для приготовления натронной извести, также приводит к увелич нию твердости, хотя продукт весьма сильно теряет в активности. Вероятно последнее связано с уменьшением пористости натронной извести от прибавления силиката. Увеличения содержания кремнекислоты в извести достигают путем введения 1—2% кизельгура* в ее состав, что приводит к возрастанию твердости зерен натронной извести, хотя и сопровождается некоторым уменьшением ее динамической активности. В этом случае неблагоприятный эффект образования силиката отчасти компенсируется увеличением пористости продукта.

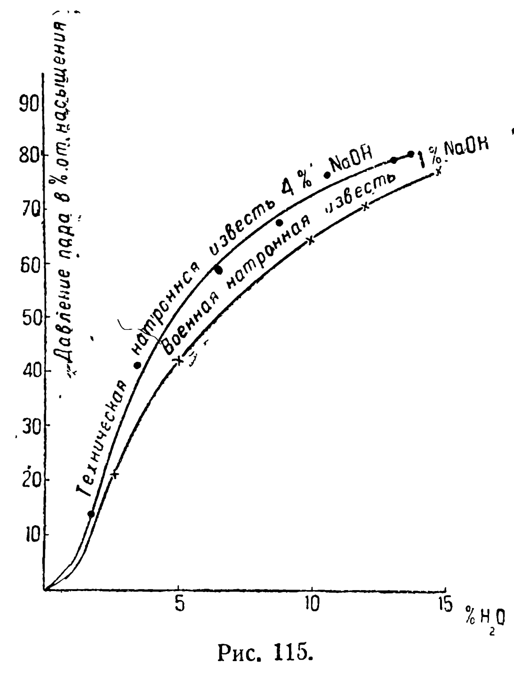


Рис. 115.

Проф. Бэкстер и его сотрудники** исследовали зависимость упругости водяных паров над натронной известью от содержания в ней влаги. Авторы нашли, что абсолютные величины упругости паров сильно зависят от температуры (рис. 108), но относительные упругости, выраженные в процентах от давления насыщенного пара при температуре опыта, мало изменяются с температурой. На рис. 115 приведены кривые для натронной извести, полученной по методу, описанному при изложении работы Вильсона (стр. 349), содержащей 4% NaOH (промышленная натронная известь), и натронной извести, содержащей перманганат и применяемой для военных целей (NaOH—1%). При одинаковой влажности, упругости водяных паров над промышленной натронной известью более, чем над военной. Это вероятно обусловлено содержанием перманганата в последнем продукте, вызывающим понижение упругости паров воды***. Кривые показывают, что по мере увеличения содержания влаги в натронной извести относительная упругость паров воды над ней значительно возрастает

135. Хемосорбенты для аммиака. Помимо натронной извести большое практическое применение имеют специальные хемосорбенты для аммиака.

* Состав кизельгура приведен в табл. 128 на стр. 335.
** Согласно материалам, приведенным в статье Вильсона [524].
*** Перманганат введен на поверхность сорбента путем опрыскивания.

Вначале в качестве сорбента применялась пемза, пропитанная серной кислотой. Однако этот поглотитель имел слишком много недостатков, затрудт нявших его практическое применение: 1) значительный тепловой эффек реакции между аммиаком и серной кислотой вызывал сильное разогревани воздуха, проходившего через противогаз, делая его невыносимым для дыхания без специального охлаждения. Введение в противогазовую коробку приспособлений для охлаждения воздуха чрезвычайно увеличивало ее размеры; 2) в процессе реакции образовывался дым сернокислого аммония, который должен быть удержан специальным войлочным фильтром, увеличивавшим сопротивление противогаза для дыхания; 3) начальное сопротивление для дыхания слоя хемосорбента было довольно велико и резко возрастало в процессе его работы до величины невыносимой для дыхания, прежде чем сорбционная способность слоя была использована; 4) благодаря присутствию серной кислоты материал противогазовой коробки подвергался коррозии (разъеданию).

Перротт, Яблик и Фильнер[523] применили реакции между аммиаком и солями тяжелых металлов (Cu, Co и др.), в результате которых образуются комплексные соединения, в качестве хемосорбционных продуктов. Для увеличения реагирующей поверхности соли осаждались на пемзе. Химическая сторона этих реакций общеизвестна; для примера мы приведем уравнения реакции между кристаллогидратами сернокислой меди и хлористого кобальта:

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O + 4H_2O,$$
$$CoCl_2 \cdot 6H_2O + 6NH_3 = [Co(NH_3)_6]Cl_2 + 6H_2O.$$

Эти соединения являются устойчивыми при комнатной температуре.

Перротт, Яблик и Фильнер осаждали на пемзе различные вещества и исследовали динамическую активность полученных сорбентов по аммиаку. Метод приготовления хемосорбентов заключался в следующем: фракция зерненой пемзы, задержанная при рассеве между ситами в 8 и 14 ниток в дюйме, смешивалась с сухой солью; на 60 весовых частей пемзы бралось 40 частей соли. После добавления количества воды, достаточного для заполнения всех промежутков между зернами, так что небольшой слой воды находился поверх зерен и соли, смесь нагревалась до кипения и раствор выпаривался до тех пор, пока не завершалась кристаллизация растворившейся соли и зерна пемзы не становились почти сухими. Продукт окончательно высушивался на воздухе, и мелочь отсеивалась сквозь сито с 14 нитками в дюйме. При этом методе соль осаждалась на поверхности пемзы в виде мелких кристалликов, чего не удавалось достигнуть в результате медленной кристаллизации. В процессе работы слоя его сопротивление для прохождения воздуха лишь немного возрастало. Для сравнения в одинаковых условиях исследовалась динамическая активность силикагеля*, пемзы, пропитанной лимонной кислотой, и смеси из 35 весовых частей кизельгура и 100 частей борной кислоты (опыт 11, табл. 135). Условия динамического опыта: концентрация аммиака 2,23 *мМ/л* (5%), длина слоя $L = 12,7$ *см* (5 дюймов), сечение трубки $S = 5,1$ *см*^{2}, скорость смеси воздуха и газа на единицу сечения слоя $v = 0,59$ *л/мин. см*^{2}. Смесь воздуха

* Гель Пэтрика; см. стр. 311.

и аммиака осушалась, проходя через слой измельченной щелочи (KOH). Результаты опытов приведены в табл. 135, где через θ выражено время защитного действия слоя в минутах, $A_{12,7}$ — динамическая активность слоя в *мМ/см*², a — статическая активность единицы веса сорбента в процентах от веса сорбированного аммиака и a_s — то же для единицы веса осажденной соли.

Таблица 135

№	Вещество, осажденное на пемзе	θ	$A_{12,7}$	a %	a_s %
1	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	12,0	15,8	10,0	25,0
2	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	10,5	13,8	8,2	20,5
3	Силикагель Пэтрика	6,5	8,4	7,7	—
4	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	5,0	6,58	3,3	8,3
5	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	4,0	5,26	1,7	4,4
6	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	4,0	5,26	3,7	9,2
7	$ZnCl_2$	3,0	3,94	4,8	12,0
8	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	2,5	3,29	3,2	8,0
9	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	2,0	2,64	0,6	1,6
10	Лимонная кислота	2,0	2,64	1,2	3,1
11	Борная кислота	8,0	10,5	5,0	6,7
12	$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 24H_2O$	0,8	1,05	5,1	12,7
13	$Co(NO_3)_2 : 6H_2O$	1,0	1,31	1,7	4,4
14	$Cr_2(SO_4)_3$	0,5	0,65	1,1	2,8
15	$Ba(NO_3)_2$	0,0	0,0	0,1	0,3
16	$CaCl_2 \cdot 2,5H_2O$	0,0	0,0	0,1	0,3
17	$Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	0,0	0,0	0,1	0,3
18	$Cr_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$	0,0	0,0	0,5	1,4
19	$Co(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	0,0	0,0	1,4	3,5
20	$MnSO_4 \cdot 2H_2O$	0,0	0,0	1,7	4,3
21	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	0,0	0,0	0,6	1,5

Из таблицы следует, что наибольшей динамической активностью по аммиаку обладает пемза, пропитанная хлористым кобальтом; в случае сернокислой меди активность лишь немного менее. Силикагель Пэтрика довольно значительно уступает по активности пемзе, пропитанной сернокислой медью. Среди других сорбентов удовлетворительные результаты дает смесь борной кислоты и кизельгура. Статическая активность хемосорбентов (за исключением 11) в общих чертах возрастает параллельно с увеличением их динамической активности. При статическом поглощении на одну молекулу хлористого кобальта приходится 3,5 молекулы аммиака, а для сернокислой меди — 3 молекулы. Среди исследованных сорбентов наиболее дешевым и удовлетворительно работающим оказалась пемза с осажденной сернокислой медью. Авторы дали этому хемосорбенту название „купрамит".

В дальнейшем некоторыми из сорбентов были наполнены противогазы, которые испытывались на людях в газовой камере. Противогазовая коробка, применявшаяся вместе с масками Тиссо, вмещала около 750 *см* (45 куб. дюймов) сорбента и имела площадь сечения около 75 *см*². Результаты испытаний приведены в табл. 136 (среднее из двух испытаний).

Результаты испытаний, приведенные в таблице, указывают на весьма сильное уменьшение времени защитного действия противогаза (слой сор-

Таблица 136

№	Вещество, осажденное на пемзе	% соли в сорбенте	Конц. NH_3 в %	Скорость воздуха при дых. $\frac{л}{мин.}$	Защитное действие θ мин.
1	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	—	5	8	157
2	» »	—	5	32	14,5
3	» »	—	5	60	4
4	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	50	3	8	240
5	» »	50	5	8	115
6	» »	70	5	8	175
7	» »	50	5	20	48
8	» »	70	5	32	28,5
9	» »	70	5	60	5
10	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	50	2	8	160
11	Силикагель Пэтрика	—	2	8	120
12	$50\% H_3BO_3 + 50\%$ кизельгура	—	2	8	120

бента около 10 *см*) по мере увеличения скорости воздуха, проходящего через противогаз. Увеличение содержания осажденной соли ведет к значительному увеличению времени защитного действия (ср. опыты 5 и 6). Приведенные опыты отвечали ускоренным условиям испытаний, проводимых при столь высокой концентрации аммиака, которая никогда не встречается на практике. Даже в атмосфере $2\%_0$ аммиака невозможно пребывание более 15 мин. по причине разъедающего действия аммиака на кожу человека.

Противогаз, наполненный купрамитом, работал в течение 1 часа каждый день (концентрация аммиака $2\%_0$) до момента проскока и имел общее время защитного действия 8 ч. 56 м. В таких же условиях противогаз с силикагелем защищал только 4 ч. 8 м. Эти опыты подтверждают выгодность применения купрамита на практике как хемосорбента для аммиака. Так как в процессе реакции между аммиаком и солью выделяется вода, то стекла маски быстро запотевают. Поэтому поверх слоя купрамита помещают слой в 2,5 *см* силикагеля или угля, сорбирующий водяные пары.

В заключение авторы рекомендуют следующий промышленный метод получения купрамита: 1,5 весовых части пемзы, задержанной между ситами в 8 и 14 ниток в дюйме, смешивается с 1 весовой частью технической сернокислой меди. Смесь помещается в выпаривательную чашку, куда прибавляется количество воды, достаточное для растворения соли при температуре кипения. Смесь кипятится при постоянном перемешивании до тех пор, пока кристаллизация на пемзе не закончится и зерна почти сделаются сухими. Сорбент окончательно высушивается на воздухе и мелочь от него отсеивается сквозь сито с 14 нитками в дюйме.

136. О динамике хемосорбции. В этом параграфе мы обсудим вопрос о применимости теории динамики сорбции, развитой в главе 5, к хемосорбционному процессу.

Основой теории сорбции газа слоем сорбента из тока воздуха является представление о работающем слое сорбента как некоторой стационарной величине для второй стадии процесса, на протяжении которой кривая

использования сорбента перемещается поступательно вдоль слоя не меняя своей формы. Как мы уже имели случай убедиться (см. § 71), из этих представлений следует линейная зависимость времени защитного действия слоя сорбента от его длины для второй стадии процесса. Экспериментальные исследования этой зависимости для случая хемосорбции приводят к картине вполне аналогичной той, которая наблюдается для угля. В качестве примера на рис. 16 изображены графически результаты опытов сорбции хлора из тока воздуха ($C_0 = 0{,}5 \cdot 10^{-2}$ *мМ/л*) натронной известью фирмы Кальбаум.

Согласно графику 116 защитное действие начальных участков слоя натронной извести весьма мало, и на протяжении слоя OL_0 (первая стадия процесса) зависимость θ от L выражается отрезком кривой. Начиная со слоя $L > L_0$ наблюдается линейная зависимость времени защитного действия от длины слоя натронной извести (вторая стадия процесса), которую мы уже выражали математически. Согласно (277)

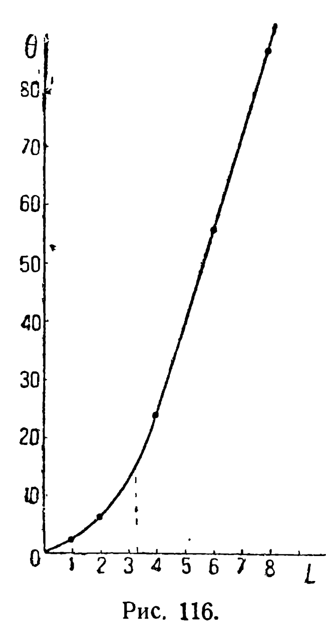


Рис. 116.

$$\theta = kL - \tau \text{ для } L > L_0, \qquad 374$$

где k — коэфициент защитного действия и τ — потеря времени защитного действия. Таким образом тождественность картин динамики сорбции для угля и натронной извести дает нам возможность перенести представление о стационарном работающем слое для второй стадии процесса и на случай хемосорбции. Кроме того мы могли бы повторить для хемосорбента все те рассуждения, которые изложены в § 70.

В качестве естественного следствия этой аналогии мы получаем выражение коэфициента защитного действия через параметры, определяющие динамику хемосорбционного процесса:

$$k = \frac{aS}{VC_0} = \frac{a}{vC_0}. \qquad 375$$

Вывод этого выражения, изложенный в § 72, сохраняет свою справедливость и для случая хемо орбции. Определив коэфициент защитного действия из динамических опытов, пользуясь методом, изложенным на стр. 220, мы легко можем вычислить статическую активность хемосорбента a. Согласно (375)

$$a = kvC_0. \qquad 376$$

Понятие равновесной статической активности для хемосорбента казалось бы имеет весьма простой смысл — оно определяется тем количеством химически активных веществ, заключающихся в единице веса хемосорбента или единице объема его слоя, которые реагируют с газом. Максимальное количество сорбированного газа, т. е. равновесная статическая активность, определяется уравнением химической реакции взаимодействия между газом и веществами сорбента. Очевидно, что равновесная статическая активность

не должна зависеть от концентрации газа. Однако в действительности чрезвычайно важную роль в хемосорбционном процессе играет влажность сорбента, и изменение содержания влаги в сорбенте резко отражается на величине равновесной статической активности (вычисляемой по выходным кривым, см. стр. 230). В зависимости от влажности хемосорбента и влажности воздуха наблюдаются значительно отличные друг от друга величины равновесной статической активности для одного и того же газа постоянной концентрации, несмотря на неизменное содержание химически активных веществ (например NaOH и $Ca(OH)_2$) в сорбенте.

Статическая активность a, вычисляемая согласно уравнению (376) по коэфициенту защитного действия, обычно менее по величине, чем равновесная статическая активность, так как в процессе не слишком длительного динамического опыта принимают участие главным образом наружные слои зерен сорбента, и химически активные вещества, находящиеся в глубине зерен, оказываются частично неиспользованными. Перечисленные выше причины, влияющие на величину равновесной статической активности, отражаются также и на величине статической активности a, вычисляемой из динамических опытов. Так опыт показывает, что статическая активность непостоянна для зерен хемосорбента различных диаметров и зависит от скорости воздуха. Последнее вероятно обусловливается различным изменением влажности зерен сорбента в процессе короткого или более длительного динамического опыта *, так как уменьшение скорости тока воздуха сильно увеличивает время защитного действия слоя, т. е. длительность опыта (см. напр. табл. 136). Эта неопределенность величины a затрудняет математическую обработку результатов опытов по динамике хемосорбции. Согласно представлениям, развитых автором, описанные явления могут быть объяснены учетом диффузии газов через слой продуктов реакции к реагирующей поверхности хемосорбента.

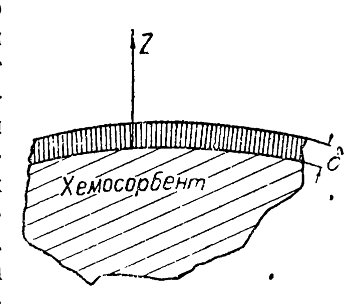


Рис. 117.

Переходим к анализу кинетического фактора τ $\left(\text{или } \frac{\tau}{k} = h\right)$ в выражении динамической активности. Мы интерпретируем скорость хемосорбции газа как скорость диффузии газа через его слой толщиной δ, адхерированный на поверхности зерен хемосорбента (рис. 117). По (270) (стр. 188) количество продиффундировавшего газа dC за время dt выразится:

$$dC = -DF\frac{\partial C}{\partial Z}dt, \qquad 377$$

где D — коэфициент диффузии газа, F — внешняя поверхность зерен хемосорбента, заключающихся в единице объема его слоя и $-\frac{\partial C}{\partial Z}$ — градиент концентрации по направлению нормали к поверхности сорбента. На наружной

* Так как упругость водяных паров над хемосорбентом и давление водяных паров в воздухе обычно не равны, то в процессе динамического опыта происходит либо подсушивание либо увлажнение хемосорбента. Последнее встречается реже.

стороне адхерированного слоя концентрация газа равна C; на поверхности хемосорбента ее величина равна нулю, так как равновесная концентрация газа для хемосорбции в отсутствии заметной диссоциации образующегося химического соединения (продукта хемосорбции) исчезающе мала *. Поэтому допуская равномерное падение концентрации газа в слое δ от величины C до C', мы получим простое выражение для градиента концентрации:

$$\frac{\partial C}{\partial Z}=\frac{C-O}{\delta}=\frac{C}{\delta}, \qquad 378$$

и уравнение для скорости хемосорбции газа будет иметь вид:

$$-\frac{dC}{dt}=\frac{DF}{\delta}\cdot C, \qquad 379$$

причем, как и ранее,

$$\delta=\frac{\delta_0}{U^n}, \qquad 380$$

где U — линейная скорость газа в слое хемосорбента и n — константа.

Имея уравнение для скорости хемосорбции, мы можем провести вычисления τ, совершенно аналогичные изложенным в § 73 на стр. 194, причем допустим, что в отношении статической активности мы не имеем никаких аномалий. В дальнейшем мы исключим эту величину из наших рассуждений.

Согласно (276)

$$\tau=kL_0-\theta_0, \qquad 381$$

где L_0 — длина работающего слоя и θ_0 — время его образования (длительность первой стадии процесса). Вычисляя L_0 и θ_0 так, как это мы делали в § 73, получим **:

$$L_0=\frac{\delta U}{DF}\ln\frac{C_0}{C_1}, \qquad 382$$

$$\theta_0=\frac{aS\delta U}{VDF}\cdot\frac{1}{C_0}. \qquad 383$$

Подставив (382) и (383) в формулу (381), имеем:

$$\tau=\frac{aS\delta U}{VC_0DF}\left[\ln\frac{C_0}{C_1}-1\right]=k\frac{\delta\cdot U}{DF}\left[\ln\frac{C_0}{C_1}-1\right], \qquad 384$$

согласно (380) и (281):

$$\delta=\frac{\delta_0}{U^n}, \qquad U=\frac{V}{\varkappa S}=\frac{v}{\varkappa}.$$

Подставляя эти значения в уравнение (384), находим:

$$\tau=k\frac{\delta_0}{DF}\left(\frac{\varkappa}{v}\right)^{n-1}\left[\ln\frac{C_0}{C_1}-1\right]. \qquad 385$$

* Как например упругость CO_2 над Na_2CO_3, $CaCO_3$ при обыкновенной температуре; HCl над $NaCl$ и т. п.

** Как и ранее, C_1 — минимальная концентрация газа, регистрируемая аналитически.

Выражаем наружную поверхность зерен сорбента через их диаметр, пользуясь соотношением (312):

$$\frac{1}{F} = E \cdot d,$$

где E — константа.

Одновременно переходим от натуральных логарифмов к десятичным.

$$\tau = \frac{2{,}303\,\delta E \varkappa^{n-1}}{D}\, k \frac{d}{v^{n-1}} \left[\lg C_0 - \lg C_1 - \frac{1}{2{,}303}\right], \quad 386$$

или

$$\tau = k b_0' \frac{d}{v^{n-1}} [\lg C_0 - b'], \quad 387$$

где

$$b_0' = \frac{2{,}303 \cdot \delta_0 E \varkappa^{n-1}}{D}, \quad 388$$

$$b' = \lg C_1 + 0{,}434. \quad 389$$

Таким образом мы получили выражение для τ по форме вполне совпадающее с тем, которое мы имели для случая капиллярной конденсации, за исключением некоторого несущественного отличия в величине константы b' (см. формулы (313), (314) и (315) на стр. 203).

Отношение $\frac{\tau}{k} = h$ [см. (292) на стр. 199] не зависит от статической активности хемосорбента, а определяется исключительно кинетическими элементами хемосорбционного процесса. Согласно (387) получаем:

$$h = b_0' \frac{d}{v^{n-1}} [\lg C_0 - b']. \quad 390$$

Зависимость h от скорости тока смеси воздуха и газа на единицу сечения слоя и от концентрации (в первом приближении и диаметра зерен) удовлетворительно подтверждается на опыте.

* *

Обычно хемосорбенты применяются в комбинациях с углем в противогазах. Лэмб, Вильсон и Чаней [522] указывают на следующие причины, вызывающие необходимость применять натронную известь, содержащую перманганат в виде механической смеси с углем.

1. Активный уголь обладает слишком малой активностью в отношении ряда кислых и легко гидролизующихся газов (паров), как то фосгена, синильной кислоты и т. п. Кроме того некоторые газы, плохо сорбируемые углем, легко окисляются, и продукты окисления хорошо сорбируются углем и основным хемосорбентом.

2. Сорбированные углем газы обладают заметной равновесной упругостью и после перераспределения газа при хранении работавшего противогаза могут выдуваться током чистого воздуха.

3. В перечисленных случаях весьма важно присутствие основного хемосорбента, содержащего окислитель в смеси с углем. Помимо самостоятель-

ной сорбции кислых и гидролизующихся газов основной сорбент извлекает из угля при хранении работавшего противогаза большинство отравляющих веществ, ибо последние в большей или меньшей степени подвержены гидролизу (см. стр. 342), и равновесная упругость газа над хемосорбентом исчезающе мала. Таким образом основной сорбент (натронная известь) играет роль емкого резервуара для отравляющих веществ, сорбированных углем.

137. Хемосорбционные процессы на поверхности сорбентов. При адсорбции или капиллярной конденсации сорбируемые газы и пары могут вступать в химические реакции с примесями, содержащимися в сорбентах. Так, уголь обычно содержит влагу и щелочные зольные элементы. Сорбируемые гидролизующиеся газы реагируют с водой, причем процесс гидролиза катализируется углем; продукты гидролиза или кислые газы взаимодействуют с золой угля. Часто нарочно пропитывают уголь различными веществами, реагирующими с газами, мало сорбируемыми углем. Такие угли носят название „пропитанных углей". Очевидно, что все эти процессы имеют непосредственное отношение к хемосорбции. В этом параграфе мы рассмотрим детально влияние естественной примеси к углю влаги на его сорбционные свойства, а также сорбционные свойства пропитанных углей.

1. В результате гидролитического процесса или взаимодействия газов (например хлора) с влагой, содержащейся в угле, получаются новые, большей частью газообразные продукты, которые в той или иной степени сорбируются углем. Суммарный сорбционный процесс, слагающийся из одновременного динамического поглощения ряда газообразных продуктов реакции, образующихся в различных местах слоя угля и исходного газа, весьма сложен и не поддается простой математической обработке. Поэтому мы ограничимся описанием фактического материала, остановясь более детально на примерах сорбции фосгена и хлора углями, содержащими различные количества воды, попутно отметив влияние влаги на динамическую активность углей в отношении инертных к воде газов и паров.

Фосген реагирует с водой с образованием хлороводорода и углекислого газа; эта реакция весьма энергично происходит на поверхности угля, играющего роль катализатора:

$$COCl_2 + H_2O = 2HCl + CO_2.$$

В отсутствии влаги сухой уголь обладает значительной динамической активностью в отношении фосгена; по мере увеличения влажности угля время защитного действия по неразложившемуся фосгену сильно убывает. Продукты гидролиза CO_2 и HCl в меньшей степени сорбируются углем. Наименее сорбируемый углекислый газ появляется через весьма короткое время после начала опыта за слоем сорбента. Спустя некоторое время регистрируется проскок хлороводорода еще задолго до появления следов неразложившегося фосгена.

На рис. 118 изображены графически результаты опытов Лэмба, Вильсона и Чанея [522], исследовавших сорбцию фосгена влажным углем из струи воздуха, имевшего относительную влажность в 50%. На оси ординат отложены величины времени защитного действия в минутах *, и на оси абсцисс влажность угля в процентах. Сплошная кривая показывает зависимость

* См. примечание на стр. 349.

времени защитного действия слоя угля по ядовитым газам (HCl и $COCl_2$); пунктирная кривая * схематически изображает изменение времени защитного действия слоя по фосгену от влажности угля. Верхняя экспериментальная точка пунктирной кривой отвечает опыту с сухим углем и воздухом. Эти опыты показывают, что защитное действие слоя возрастает по мере увеличения влажности угля до 16% („проскакивает" HCl); при дальнейшем возрастании содержания влаги время защитного действия резко падает по причине проскока фосгена. Таким образом влажность угля благоприятствует сорбции хлороводорода и отрицательно отражается на сорбции неразложившегося фосгена.

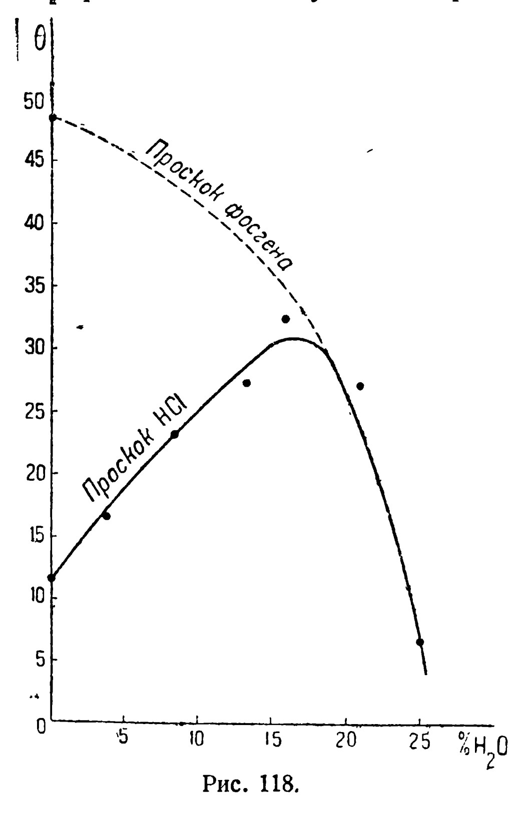


Рис. 118.

Возрастание динамической активности угля в отношении хлороводорода по мере увлажнения угля определяется двумя моментами: увеличением статической активности угля и возрастанием скорости сорбции. Первое вероятно зависит от растворения хлороводорода в слое сорбированной жидкой воды и в воде, заполняющей поры угля. Наличие пленки воды, покрывающей поверхность угля, ведет также к увеличению скорости сорбции. С другой стороны, увеличение влажности угля приводит к заполнению водой все более и более крупных пор, в связи с чем уменьшается свободная поверхность угля, имеющая значение для катализа реакции гидролиза. Поэтому количество гидролизующегося фосгена убывает, и неразложившийся фосген появляется за слоем сорбента **. Эти соображения объясняют наличие максимума защитного действия кривой рис. 118 и смены „проскакивающего" хлороводорода на фосген. Дифосген ведет себя совершенно аналогичным образом, как и фосген.

Хлор реагирует с водой, содержащейся в угле, с образованием хлороводорода и кислорода согласно уравнениям:

$$Cl_2 + H_2O = HCl + HClO,$$
$$2HClO = 2HCl + O_2.$$

При обыкновенных условиях эти реакции протекают весьма медленно; поверхность угля действует каталитически и весьма сильно их ускоряет При

* Проведена нами.

** Так как уменьшающаяся по мере увлажнения динамическая активность угля по фосгену становится менее возрастающей активности по хлороводороду.

увеличении влаги в угле уменьшается величина сорбции хлора и следовательно каталитическое действие. С другой стороны, реакция между хлором и водой идет тем быстрее, чем больше воды содержится в угле. Эти причины обусловливают возрастание динамической активности угля по мере его увлажнения лишь до некоторого предела, за которым следует довольно резкое понижение времени защитного действия.

Бохардт и Адамс [525]) исследовали нарастание концентрации хлора и хлороводорода за слоем активного угля после момента проскока. Для опытов применялся активный уголь, находившийся в равновесии с воздухом, имевшим относительную влажность примерно в $40^0/_0$. Концентрация хлора $C_0 = 9{,}0 \cdot 10^{-2}$ *мМ/л*, длина слоя угля $L = 10$ *см*, скорость смеси воздуха и хлора $V = 0{,}5$ *л/мин*, зернение угля — фракция, задержанная между ситами 8 и 10 ниток в дюйме, и температура 25°. На рис. 119 изображены выходные кривые (см. стр. 229) для двух параллельных опытов с сухим воздухом. Кружками отмечены кривые для хлора, крестиками — для хлороводорода.

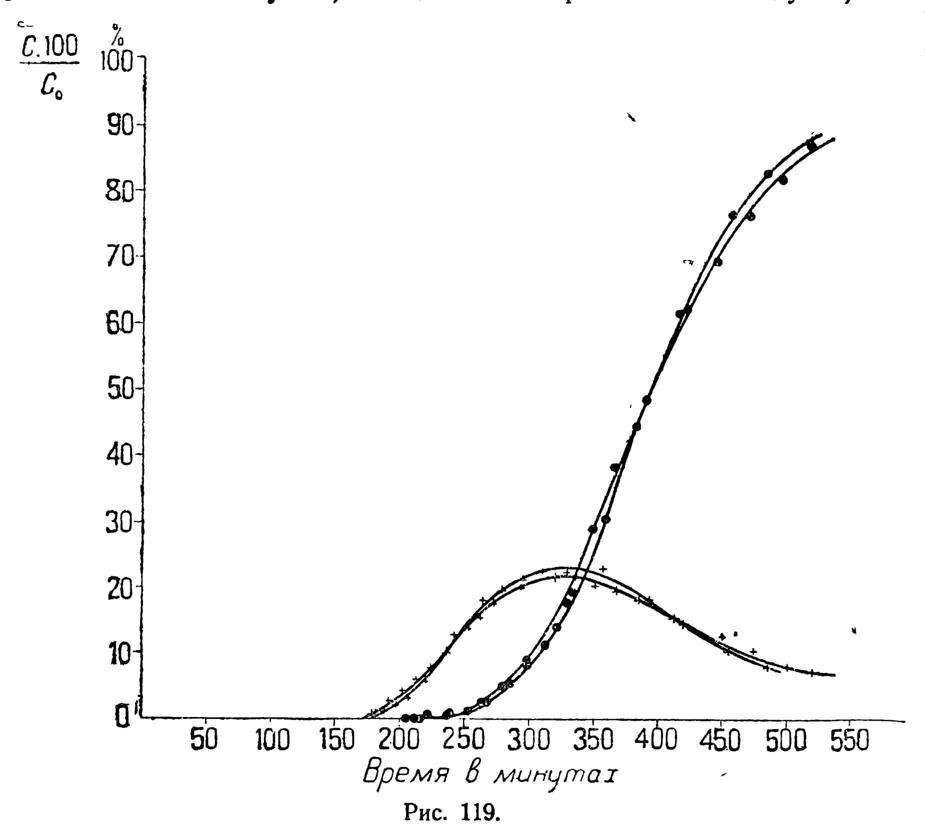


Рис. 119.

Согласно рис. 119 время защитного действия угля по хлороводороду несколько менее, чем по хлору. Выходная кривая для хлора имеет нормальную форму; кривая для хлороводорода вначале возрастает обычным образом, потом, достигнув максимума, начинает убывать сперва сильно, потом все медленнее и медленнее. Очевидно, что убывание кривой связано со вступле-

нием в реакцию всей воды, содержавшейся в угле; медленно падающая ветвь кривой отвечает десорбции хлороводорода. На рис. 120 приведены опыты в тех же условиях, но с воздухом, имеющим различную относительную влажность. Относительная влажность воздуха в опытах: E_1 — 0%, E_2 — 20%, E_3 — 40% и E_4 — 80%. Выходные кривых хлороводорода для опытов E_1, E_2 и E_3 практически совпадают в своей начальной стадии; в дальнейшем они стремятся сделаться параллельными оси времени (за исключением опыта с сухим воздухом). Это отвечает постоянству концентрации хлороводорода за слоем угля, в некоторой степени эквивалентной

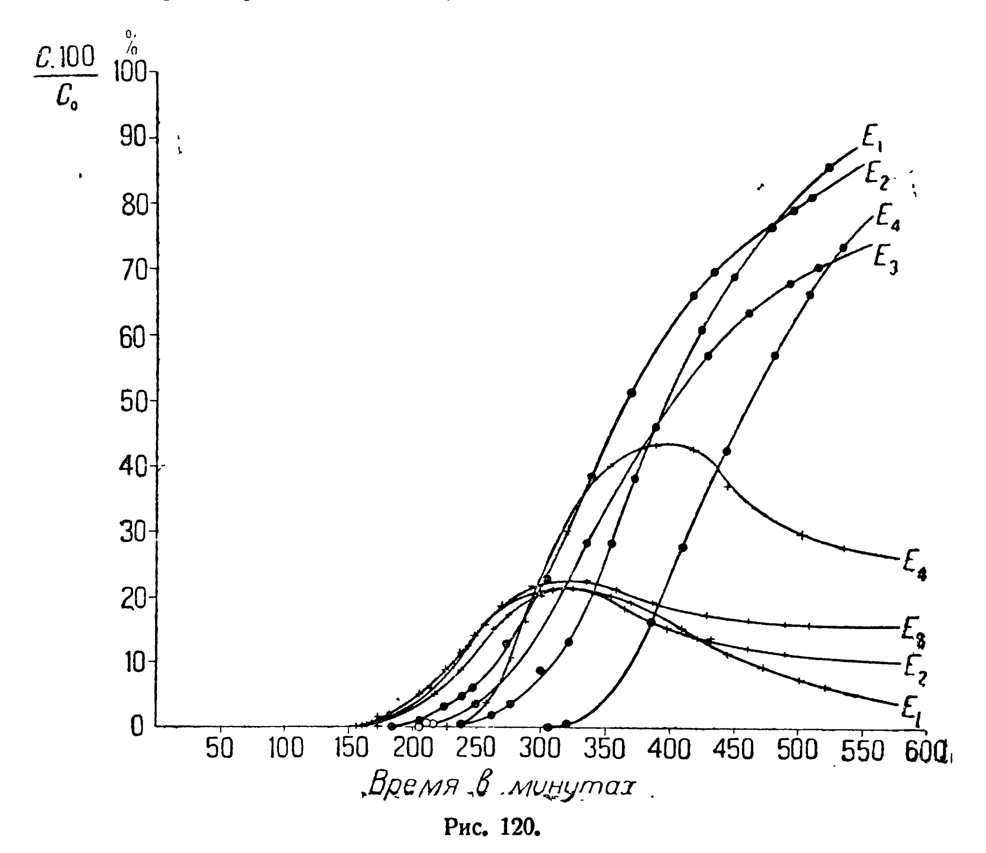


Рис. 120.

концентрации влаги в токе входящего в слой воздуха. Совпадение кривых объясняется влажностью угля, примерно отвечающей равновесию с воздухом с относительной влажностью в 40%. Напротив, в процессе опыта E_4 уголь сильно увлажняется, и максимум выходной кривой для HCl значительно повышается; также возрастает стационарная концентрация хлороводорода за слоем угля.

Хербст [528]) детально исследовал влияние влажности угля на его динамическую активность по различным газам и парам. Для опытов применялся уголь Вольфена * с диаметром зерен 1,25—2,5 *мм*, который пропитывался

* Исходный материал — сосна, $ZnCl_2$ — метод получения.

различными количествами воды. Исследованные газы и условия динамических опытов приведены в табл. 137.

Таблица 137

№	Наименование газа или пара	Молекулярный вес	Концентрация		Слой угля		Скор. воздуха на 1 сечения
			$\frac{мг}{л}$	$\frac{мМ}{л}$	длина см	сечен. $см^2$	$\frac{л}{мин.\ см^2}$
1	Хлорпикрин	164,4	38,75	0,230	4	61	0,33
2	Хлор	71	14,8	0,209	4	61	0,33
3	Фосген	99	6,2	0,062	4	61	0,49
4	Синильная к-та	27	1,0	0,037	4	61	0,33

Результаты динамических опытов приведены в табл. 138, где динамическая активность углей выражена в минутах времени защитного действия.

Таблица 138

Влажность угля в %	Хлорпикрин		Хлор		Фосген		Синильная к-та	
	Θ мин.	в % к сух. углю	Θ мин	в % к сух. углю	Θ мин.	в % к сух. углю	Θ мин.	в % к сух. углю
0	71	100	17	100	22	100	11	100
7,7	62	87,5	21	123	28	127	—	—
14,3	53	74,6	23	135	40	183	—	—
20	42	59,2	—	—	41	186	9	82
25	35	49,3	34	200	50	227	6	54
29,4	31	43,7	37	218	54	246	5	45
33,3	24	33,8	41	241	57	259	6	54
36,8	18	25,1	—	—	48	218	6	54
40	10	14,1	47	276	48	218	7	63
42,9	7	9,9	—	—	48	218	5	45
45,5	4	5,6	—	—	13	59	—	—
50	3	4,2	45	266	0	0	4	36

Из таблицы следует, что увеличение содержания воды в угле понижает динамическую активность угля по газам и парам, не реагирующим с водой (хлорпикрин, синильная кислота). Это падение активности наиболее резкое для паров, не растворяющихся в воде (хлорпикрин). При влажности угля в 50% его динамическая активность по хлорпикрину практически равна нулю. Влияние влаги объясняется ухудшением смачивания стенок угля ожиженным паром (в мелких порах) и уменьшением величины адсорбции пара на поверхности крупных пор, не принимающих участия в капиллярной конденсации. Для синильной кислоты падение динамической активности не столь велико, что вероятно связано со способностью синильной кислоты растворяться в воде, сорбированной углем.

В случае хлора и фосгена наблюдается весьма значительное возрастание динамической активности по мере увеличения влажности угля (для хлора до 40%, фосгена — 33%); дальнейшее увлажнение угля ведет к весьма сильному падению активности. Это в особенности ярко выражено в опытах с фосгеном. Мы уже имели случай обсудить выше природу увеличения динамической активности хлора и фосгена на влажных углях и причины, приводящие к существованию ее максимума.

2. В литературе описано пропитывание активных углей основными веществами, имеющее целью повысить сорбционную способность угля по кислым и гидролизующимся газам. Очевидно, что пропитывание активного материала имеет смысл только тогда, когда после пропитки продукт обладает еще достаточной способностью к адсорбции или капиллярной конденсации, ибо в противном случае сам уголь превращается в балласт, и сорбент не имеет никакого преимущества перед основным хемосорбентом (например натронной известью). Условия пропитки активных углей и динамическая активность получающихся продуктов по различным газам и парам были исследованы Хербстом[528]. Автор вначале исследовал осаждение на поверхности угля сухой щелочи (пропитывание раствором KOH с последующим высушиванием) и в дальнейшем изучал свойства углей, содержащих помимо щелочи воду. Для получения пропитанного угля 300 *г* угля смешивались с 200 *см*³ раствора, содержащего нужное количество KOH. Влажный уголь высушивался в сушильном шкафу при 100—120° до практического удаления влаги (несомненно, что в присутствии столь гигроскопичного продукта, как едкий калий, уголь содержал после высушивания заметное количество влаги). В табл. 139 приведено исследование сорбционных свойств активных углей *, содержащих различные количества едкого калия (высушенные сорбенты). Условия динамических опытов указаны в табл. 137.

Результаты опытов, приведенные в таблице, подвержены довольно значительным случайным колебаниям, вызванным не однородностью пропитки и различной остаточной влажностью угля после сушки, но все же картина получается совершенно определенной. Вполне отчетливо выступает характерное падение сорбции инертного к пропитке пара хлорпикрина при возрастании содержания сухой щелочи в угле. Динамическая активность пропитанных углей по хлору, фосгену и синильной кислоте значительно возрастает по мере увеличения количества щелочи в угле, достигая практического максимума при 15%-ном содержании сухой щелочи; при более высоком содержании щелочи (свыше 35%) наблюдается падение активности (за исключением HCN). Заметим, что в процессе хемосорбции образуется вода, увлажняющая уголь и тем самым увеличивающая его сорбционную способность.

Рассмотрим сорбционные свойства угля, когда последний наряду со щелочью содержит влагу. Для этой цели Хербст[528] пропитывал угли различными количествами 40%-ного едкого калия, не подвергая их последующему высушиванию. Результаты опытов с леверкузенским углем приведены в табл. 140. Условия опытов см. в табл. 137.

Из табл. 140 следует, что динамическая активность пропитанного угля по хлорпикрину значительно уменьшается при увеличении содержания 40%-ной щелочи в угле; при прибавлении 55% щелочи (22% KOH, 32% H_2O) от веса угля активность практически становится равной нулю.

* Леверкузенский уголь, полученный по тому же методу, как и уголь Вольфена.

Таблица 139

Содержание KOH в %	Хлорпикрин		Хлор		Фосген		Синильная к-та	
	Θ мин.	в % к чист углю	Θ мин.	в % к чист. углю	Θ мин.	в % к чист. углю	Θ мин.	в % к чист. углю
0	57	100	13	100	8	100	5	100
1,1	63	110	—	—	11	138	6	120
2,9	50	88	16	123	17	212	6	120
3,5	52	91	—	—	19	238	7	140
4,7	52	91	18	138	20	250	9	180
5,3	56	98	21	161	20	250	9	180
5,9	50	89	18	138	20	250	10	200
7,2	53	93	—	—	23	288	12	240
9,1	40	70	22	169	29	363	13	260
12,4	41	72	23	177	31	388	15	300
23,3	22	39	24	184	33	413	13	260
27,4	19	33	24	184	33	418	14	280
31,8	12	21	25	192	28	350	16	320
46,0	7	12	25	192	11	138	18	360
49,5	0	0	—	—	11	138	23	460

Таблица 140

Содержание KOH в %	Содержание H_2O в %	Хлорпикрин		Хлор		Фосген		Синильная к-та	
		θ мин.	в % к чист. углю	θ мин.	в % к чист. углю	θ мин.	в % к чист углю	θ мин	в % к чист. углю
0	0	66	100	10	100	9	100	5	100
1,1	1,7	61	92	10	100	9	100	5	100
2,8	4,1	58	88	11	110	16	178	9	180
3,3	5,0	65	98	14	140	15	167	10	200
4,3	6,6	—	—	16	160	18	200	12	240
4,9	7,3	57	86	17	170	18	200	15	300
5,4	8,1	57	86	20	200	20	223	16	320
6,5	9,7	—	—	21	210	23	256	20	400
8,0	11,9	59	89	27	270	25	278	25	500
11,5	14,6	49	74	28	280	33	334	28	560
12,8	19,2	44	67	36	360	45	500	48	920
15,0	22,5	35	53	44	440	65	723	60	1200
17,3	25,8	24	36	53	530	60	667	105	2010
19,0	29,5	12	33	56	560	94	1040	147	2940
21,5	32,2	5	7,6	53	530	105	1165	140	2800
23,4	35,1	2	3	59	590	—	—	257	5140

В противоположность этому активность, обусловленная хемосорбцией (хлор, фосген, синильная кислота), увеличивается по мере возрастания содержания щелочи. Максимальное увеличение активности для угля, содержавшего

23,4% KOH и 35,1% H_2O, наблюдалось для хлора на 590%, фосгена около 1 200% и синильной кислоты на 5 140%. При дальнейшем прибавлении щелочи динамическая активность по этим газам возрастает еще более. Однако не рекомендуется переходить за пределы 50% содержания 40%-ной щелочи, так как столь сильно щелочной уголь трудно сохранять без изменения, с другой стороны, в процессе работы щелочь расплывается за счет поглощения влаги из воздуха, что ведет к значительному увеличению сопротивления для дыхания. Независимо от этого содержание 40%-ной щелочи в угле свыше 50% понижает способность угля к адсорбции или капиллярной конденсации почти до нуля. Для того чтобы активность самого угля оставалась достаточной, содержание 40%-ной щелочи в угле не должно превышать 30—35% от веса угля.

Хербст[528)] исследовал также детально пропитывание угля различными количествами растворов углекислого калия. Результаты опытов во многом аналогичны описанным*. Общие выводы автора заключаются в следующем:

1. Чистая сорбционная способность** выше всего у чистого сухого угля. При пропитывании водой, сухими солями или растворами солей, щелочей и т. п. активность угля уменьшается пропорционально количеству пропитки. При пропитывании указанными растворами свыше 50—60% (по весу угля) чистая сорбционная способность (в смысле динамической активности) становится равной нулю.

2. В противоположность чистой сорбционной способности способность к химическим реакциям на поверхности углей, пропитанных сухими солями, водой или растворами солей, растет пропорционально степени пропитывания до определенного максимума. Для воды или растворов щелочей этот максимум достигается при 50—60% содержания пропитки; в случае сухих солей он понижается до 15—20%. Если требуется сохранить достаточно высокую чистую сорбционную способность активного угля, то при его пропитывании не следует переходить за пределы 20—30% содержания пропитки. На практике целесообразно применение нескольких слоев угля; для чистого сорбционного действия — слой чистого, ничем не пропитанного угля, а для хемосорбционного действия необходимо применение одного или нескольких различно пропитанных слоев, в зависимости от свойств сорбируемых веществ. Ясно, что цель пропитывания должна заключаться в повышении сорбционной способности угля по тем газам и парам, которые в недостаточной степени сорбируются чистым углем.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ VIII

522. **Lamb, Wilson and Chaney,** *Поглотители для противогазов,* „Ind. Eng. Ch.", **11,** 420 (1919). 523. **Perrott, Jablick and Fielner,** *Новый сорбент для аммиачных респираторов,* „Ind. Eng. Ch.", **11,** 1013 (1919). 524. **Wilson,** *Натронная известь как поглотитель для технических целей,* „Ind. Eng. Ch.", **12,** 1000 (1920). 525. **Bohardt and Adams,** *О динамике сорбции хлора углем, исследование влияния влаги,* „J. Am. Ch. Sos.", **42,** 523 (1920). 526. **Herbst,** *Влияние содержания влаги на сорбционные свойства угля,* „Biochem. Zt.", **118,** 101 (1921). 527. **Guillemard et Luhrmann,** *Применение пемзы, пропитанной иодноватым ангидридом и серной кислотой, для защиты против окиси углерода и других газов,* „Chemie et

* См. оригинал работы Хербста[528)]; русский перевод имеется в журнале „Война и техника", № 13—14 за 1925 г., стр. 21.

** Т. е. адсорбция и капиллярная конденсация.

Industrie", 14, 29 (1925), русский перевод в журнале „Война и техника", № 250—251, стр. 34 (1925). 528. **Herbst**, *Влияние пропитки на сорбционные свойства активного угля*, „Koll Beich.", 21, тетр. № 1—2 (1925), русский перевод в журнале „Война и техника", № 250—251, стр. 21 (1925). 529. **Krczil**, *Untersuchung und Bewertung technischer* Adsorptionsstoffe, Leipzig, 1931.

ДОБАВЛЕНИЕ К § 36 ГЛАВЫ 2

В § 36 был развит метод вычисления из экспериментальных данных уравнения объемной характеристики пор, знание которого позволяло вычислять изотермы капиллярной конденсации различных паров для разных температур. Техническая часть вычислений может быть значительно упрощена путем отказа от нахождения в явном виде уравнения объемной характеристики пор сорбента. Ниже излагаются методы, дающие возможность вычислить по каждой точке изотермы капиллярной конденсации пара при некоторой температуре точку изотермы сорбции того же пара при иной температуре или точку изотермы сорбции другого пара при избранной температуре.

1. *Вычисление изотермы капиллярной конденсации пара при избранной температуре по заданной изотерме того же пара.*

Согласно представлений, развитых автором [417], учитывающих характер пористости сорбента при капиллярной конденсации, величина сорбции пара единицей массы сорбента при равновесном давлении p_1 и температуре T_1, согласно формул (187) и (182), выразится:

$$a_1 = \rho_1 \int\limits_{r_1}^{\frac{2\sigma_1 v_1 B_1}{RT_1 \ln \frac{p_s'}{p_1}}} f(r)\,dr, \qquad (391)$$

где

$$\frac{2\sigma_1 v_1 B_1}{RT_1 \ln \frac{p_s^1}{p_1}} = r_2$$

верхний предел интегрирования и $w = f(r)$ уравнение объемной характеристики пор, независимое от температуры, a — величина сорбции пара единицею массы сорбента, ρ — удельный вес ожиженного пара при температуре T_1, p_s' упругость насыщенного пара при той же температуре над плоской поверхностью жидкости, σ_1 — поверхностное натяжение жидкости и v_1 — ее молярный объем при температуре T_1 и $B_1 = \cos\vartheta_1$ величина смачивания. Объем ожиженного пара W_1, заполняющий поры единицы массы сорбента, будет равен:

$$W_1 = \frac{a_1}{\rho_1}. \qquad (392)$$

Величина капиллярной конденсации пара a_2 при другой температуре T_2 и равновесном давлении p_2 выразится аналогичным образом:

$$a_2 = \rho_2 \int\limits_{r_1}^{\frac{2\sigma_2 v_2 B_2}{RT_2 \ln \frac{p_s''}{p_2}}} f(r)\,dr, \qquad (393)$$

где буквенные обозначения со значками 2 (или ") соответствуют температуре T_2. Обозначив через W_2 объем ожиженного пара, сорбированного единицей массы сорбента при температуре T_2, мы будем иметь:

$$W_2 = \frac{a_2}{\rho_2}. \tag{394}$$

Условие равенства объемов $W_1 = W_2 = \text{const}$ приводит к соотношению:

$$\frac{a_2}{\rho_2} = \frac{a_1}{\rho_1} \text{ или } a_2 = a_1 \frac{\rho_2}{\rho_1}. \tag{395}$$

Из сравнения величин интегралов (391) и (393) получаем, замечая, что подинтегральные выражения и нижний предел интегрирования одинаковы:

$$\frac{2\sigma_2 v_2 B_2}{RT_2 \ln \frac{p_s''}{p_2}} = \frac{2\sigma_1 v_1 B_1}{RT_1 \ln \frac{p_s'}{p_1}} \tag{396}$$

или

$$RT_2 \ln \frac{p_s''}{p_2} = \frac{\sigma_2 v_2 B_2}{\sigma_1 v_1 B_1} \cdot RT_1 \ln \frac{p_s'}{p_1} \tag{396a}$$

$$p_2 = p_s'' \left(\frac{p_1}{p_s'}\right)^{\frac{\sigma_2 v_2 B_2}{\sigma_1 v_1 B_1} \cdot \frac{T_1}{T_2}}. \tag{397}$$

Согласно формул (395) и (397) мы имеем возможность по каждой точке изотермы для температуры T_1 (a_1, p_1) вычислить точку изотермы для температуры T_2 (a_2, p_2), причем величину сорбции a_2 дает формула (395), а соответствующее ей равновесное давление находится из формулы (397).

В случае полного смачивания $B_1 = B_2$; полагая в первом приближении

$$\frac{\sigma_2 v_2}{\sigma_1 v_1} = 1$$

получаем вместо (395) и (397) выражения, совпадающие с выведенными из теории Поляни (см. формулы (165) и (166) на стр. 78).

2. *Вычисление по изотерме капиллярной конденсации одного пара изотермы капиллярной конденсации другого пара.*

Обозначив через a_1, T_1, p_1, p_s', σ_1, v_1, B_1 и r_1 величины, относящиеся к первому пару и соответственно через a_2, T_2, p_2, p_s'', σ_2, v_2, B_2 и r_2 ко второму, мы можем написать выражения для величин сорбции первого и второго пара, тождественные с (391), (392), (393) и (394) с тою разницей, что в формуле (393) вместо нижнего предела радиуса пор, проходимых для молекул пара r_1, будет стоять величина r_2. Для паров с неслишком отличными размерами молекул мы имеем право, с достаточным приближением, пренебречь различием величин r_1 и r_2. В этом случае все рассуждения, изложенные в предыдущем разделе, сохраняют свою справедливость для рассматриваемого случая. Таким образом, метод вычисления изотермы сорбции одного пара по изотерме сорбции другого вполне сов-

падает с описанным выше. Его практическое применение приводит к удовлетворительным результатам.

В частном случае равенства температур $T_1 = T_2$ мы имеем несколько более упрощенные формулы:

$$a_2 = a_1 \frac{\rho_2}{\rho_1} \tag{395}$$

$$p_2 = p_s'' \left(\frac{p_1}{p_1'}\right)^{\frac{\sigma_2 v_2 B_2}{\sigma_1 v_1 B_1}}. \tag{398}$$

3 В заключение мы выясним с точки зрения представлений о капиллярной конденсации пара независимость характеристического уравнения Поляни от температуры, которое, как известно, находится из опыта.

Обозначим через

$$\varepsilon = \varphi(W), \tag{155}$$

характеристическое уравнение Поляни, в котором ε адсорбционный потенциал и W объем ожиженного пара сорбированного единицей массы сорбента.

По (154)

$$\varepsilon = RT \ln \frac{p_s}{p}. \tag{154}$$

При условии $W = \text{const}$ из формулы (155) получаем $\varepsilon = \text{const}$ и согласно уравнения (154)

$$T \ln \frac{p_s}{p} = \text{const}. \tag{399}$$

По теории капиллярной конденсации из выражений (391) и (392) следует (опуская у всех величин значки) для $W = \text{const}$ инвариантность в отношении температуры верхнего предела интегрирования или:

$$\frac{\sigma v B}{T \ln \frac{p_s}{p}} = \text{const}, \tag{400}$$

которое совпало бы с условием (399) в предположении $\sigma \cdot v \cdot B = \text{const}$.

Таким образом, в свете теории капиллярной конденсации независимость абсорбционного потенциала (характеристического уравнения Поляни) от температуры является первым приближением при допущении независимости от температуры произведения из поверхностного натяжения на молярный объем жидкости (в случае полного смачивания).

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

СПИСОК ЗАМЕЧЕННЫХ ОПЕЧАТОК

Стр.	Строка	Напечатано	Следует
18	10 снизу	φ c, p, T = 0	φ (c, p, T) = 0
18	3 снизу	изо серами	изостерами
18	3 „	братимой	обратимой
26	9 сверху	$\frac{du}{dT}$ $C_v \cdot u = C_v T + u_0$	$\frac{du}{dT} = C_v$; $u = C_v T + u_0$
37	3 снизу	$\left(\frac{{}^2 f_0}{\partial c^2}\right)_T$	$\left(\frac{\partial^2 f_0}{\partial c^2}\right)_T$
38	1 сверху	$\left(\frac{\partial c}{T}\right)_a$	$\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_a$
42	2 сверху	$\left(\frac{{}^2 f_0}{\partial \alpha^2}\right)_T$	$\left(\frac{\partial^2 f_0}{\partial \alpha^2}\right)_T$
42	8 сверху	$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial}\right)_T$	$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c}\right)_T$
42	10 сверху	$\left(\frac{\alpha}{\partial c}\right)_T$	$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial c}\right)_T$
42	10 „	$\left(\frac{\alpha}{c}\right)_T$	$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial c}\right)_T$
60	16 „	φ_9	φ_0
70	14 „	$\sum_{i=1}$	$\sum_{i=1}^{i}$
70	15 снизу	сумм	суммы
99	10 снизу	$\overline{r}2$	$\overline{r}^2$
130	23 сверху	Гомфрея	Гомфрей
133	3 снизу	Joulin	Joulin
146	2 сверху	$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c}\right)$	$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c}\right)$
163	23 снизу	а сорбент	адсорбент
195	12 „	$\ln \frac{C_0 - C'}{C_1 - C'}$	$\ln \frac{C_0 - C'}{C_1 - C'}$
211	Рис. 68		Соединить вертикальную и горизонтальную трубки
226	13 сверху	$\frac{мм}{см}$	$\frac{мин}{см}$
245	36 снизу	0, 60	0,360
266	7 снизу	0,2	0,24
377	2 сверху	А сорбция	Абсорбция
378	28 „	каодин	каолин